



PROYECTO FIN DE CARRERA

“INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LAS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES DE LA ALEACIÓN METAMAGNÉTICA CON MEMORIA DE FORMA $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{15}$ ”

Departamento de Física

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicación**

Alumno: Javier Vélez Leache

Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez

Iñaki Pérez de Landazabal

Pamplona, 22 de Junio de 2012

Índice

1. INTRODUCCIÓN	4
1.I. Aleaciones con memoria de forma	4
1.I.1. Transformación martensítica	4
1.I.2. Efecto memoria de forma	7
1.I.3. Superelasticidad	7
1.II. Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas	8
1.II.1. Deformación inducida por campo magnético (MFIS)	9
1.III. Materiales metamagnéticos	10
1.III.1. Influencia del orden atómico en la transformación martensítica	13
1.IV. Sistema Ni-Mn-Sb	15
Objetivos	16
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	16
2.I. MEB (microscopía electrónica de barrido)	17
2.II. Horno de arco	18
2.III. Horno vertical de temple en atmósfera controlada	19
2.IV. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)	20
2.V. Análisis térmico diferencial (DTA)	23
2.VI. Microscopio óptico	23
2.VII. Equipo de difracción de Rayos-X	24
2.VIII. Magnetómetro SQUID	26
2.IX. Microdurímetro	28
3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	29
3.I. Microanálisis	31
3.II. Análisis microestructural mediante microscopio electrónico de barrido	32
3.III. Microscopía óptica	34
3.IV. Ataque químico	37
3.V. Difracción Rayos-X	40
3.V.1. Recocido a 500°C	40
3.V.2. Templado desde 550°C	41

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	43
4.I. Medidas calorimétricas	43
4.I.1. Procesos a alta temperatura	54
4.I.2. Análisis térmico diferencial	56
4.II. Medidas magnéticas	57
4.II.1. Análisis a bajo campo magnético (0,01T)	57
4.II.2. Análisis a alto campo magnético (6T)	62
4.II.3. Comparativa entre campo magnético de bajo campo (0,01T) y campo magnético de alto campo (6T)	65
4.III. Ensayos de microdurezas	68
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	69
6. BIBLIOGRAFÍA	71

1. Introducción.

En este proyecto se va a estudiar el sistema Ni-Mn-Sb, el cual forma parte de las llamadas aleaciones con memoria de forma. La memoria de forma es una de las muchas propiedades que tienen estos materiales, las cuales van a ser indicadas y explicadas a continuación.

1.1. Aleaciones con memoria de forma.

En las últimas décadas se han encontrado las llamadas aleaciones con memoria de forma (Shape Memory Alloys –SMA-), las cuales tienen un gran interés ya que tienen diversas aplicaciones y se puede llegar a alterar su forma mediante la variación de temperatura, aplicación de tensiones o esfuerzos mecánicos. Se ha comprobado también que existe una relación entre el orden atómico y alguna de sus propiedades físicas. El origen de todas las propiedades de estas aleaciones es la transformación martensítica, que se basa en el ordenamiento de los dominios cristalográficos o variantes que se forman en los materiales.

Como consecuencia de estas propiedades, este tipo de aleaciones tienen muchas aplicaciones interesantes en diversos campos entre los que se encuentran por ejemplo la medicina, ortodoncia o ingeniería aeroespacial entre otros muchos.

1.1.1. Transformación martensítica.

La transformación martensítica es una transformación sólido-sólido de primer orden y displaciva, por tanto, los desplazamientos de los átomos son coordinados y se producen en distancias menores a las interatómicas [1]. Se trata de una transformación sin difusión, por lo que no hay cambio de posición entre los átomos y la transformación se produce por un movimiento conjunto de todos estos átomos. Por tanto la nueva fase mantendrá la composición y el orden atómico de la fase inicial, ya que la posición relativa de los átomos se mantiene tras la transformación. Una característica en este ámbito es que es posible que se produzca a muy bajas temperaturas, en donde no es posible ningún proceso de difusión [2].

El hecho de que sea una transformación de primer orden hace que se produzca un cambio de entalpía y como consecuencia habrá liberación de calor, histéresis térmica y coexistencia de las fases de alta y baja temperatura en el intervalo de temperaturas donde tiene lugar la transformación [3].

La transformación se produce entre una fase de alta temperatura (austenita) y una fase de baja temperatura (martensita) [4]. Cuando tiene lugar la transformación aparecen placas de martensita que tienen diferentes orientaciones respecto a la fase austenita. Estas placas reciben el nombre de variantes o dominios. Por tanto podemos partir de una estructura totalmente austenítica y mediante pequeños desplazamientos de las capas de átomos llegar a obtener una estructura totalmente martensítica.

En la figura 1.1 podemos ver esta explicación en un caso bidimensional.

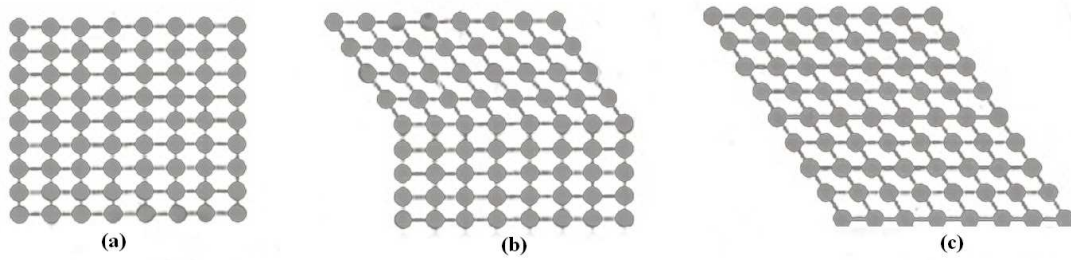


Figura 1.1: Transformación de una fase austenita (a) a una fase martensita (c) a través de pequeños desplazamientos de cada capa de átomos (b), lo cual hace que avance la interfase.

Se producen energías elásticas y superficiales en los alrededores de la zona donde se está produciendo la transformación, lo cual puede afectar a la misma. La cizalladura mediante la que tiene lugar la deformación de la nueva red reduce al máximo estas energías y acomoda la nueva estructura que se está formando. Hay dos procesos mediante los cuales se realiza esta acomodación, deslizamiento o maclado [5,6]. El maclado es el más común en las SMA, pero en la figura 1.2 vemos los dos procesos.

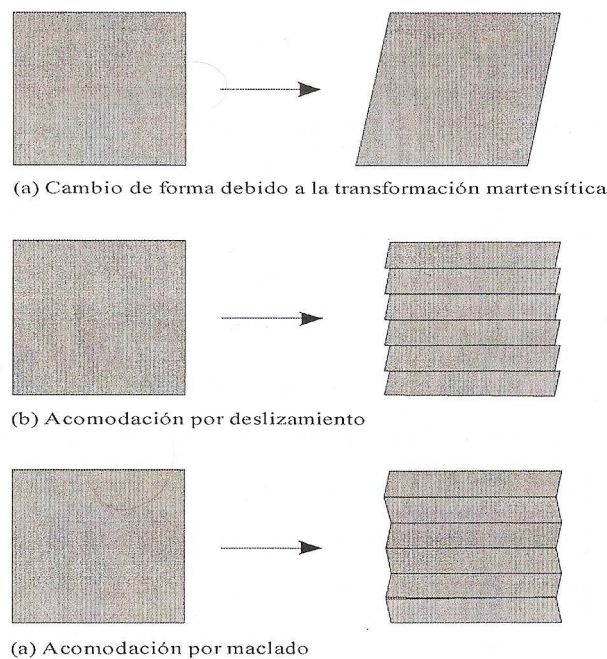


Figura 1.2: Procesos de acomodación.

Si la diferencia entre las redes de las fases de alta temperatura y baja temperatura es pequeña y la formación de variantes que se producen por el cambio a la nueva fase no va acompañada de una deformación plástica irreversible, consideramos que se trata de una transformación reversible. Así pues la estructura de la austenita que teníamos al inicio puede recuperarse si

realizamos una transformación inversa. En estos casos hablamos de transformación martensítica termo-elástica y se da en aleaciones con memoria de forma [7]. Decimos que es termo-elástico porque cualquiera que sea el esfuerzo y temperatura aplicados en el punto donde se produce la transformación, se establece un estado de equilibrio termo-elástico. Cuando se produce la transformación austenita→martensita este equilibrio se produce porque tenemos una diferencia entre la energía libre que favorece la transformación y el aumento de energía elástica que frena la transformación (deformación y maclado). Cuando se produce esta transformación pero a la inversa, tanto la energía elástica que se había almacenado en la transformación directa como la diferencia de energía libre de las dos fases favorecen la transformación. En todos los casos existe histéresis ya que los estados de equilibrio y las transformaciones no son perfectos. En el ámbito de estas pérdidas que provocan que no sean procesos totalmente reversibles hablamos de dos factores fundamentales. Uno es la energía elástica relacionada con el cambio de forma que puede llegar a producir una deformación plástica y el otro es la interacción entre las distintas variantes que se producen en la fase martensítica.

Una característica importante es que las transformaciones martensíticas termo-elásticas son función únicamente de la temperatura [8]. Por tanto si la temperatura se mantiene constante no se producirá la transformación sea cual sea la distancia a la temperatura del inicio de la misma. Es decir no depende del tiempo y la temperatura es el parámetro que nos permite controlar la transformación. En la siguiente figura veremos el proceso de transformación, donde comprobamos que la fracción de material transformado (X) es únicamente función de la temperatura.

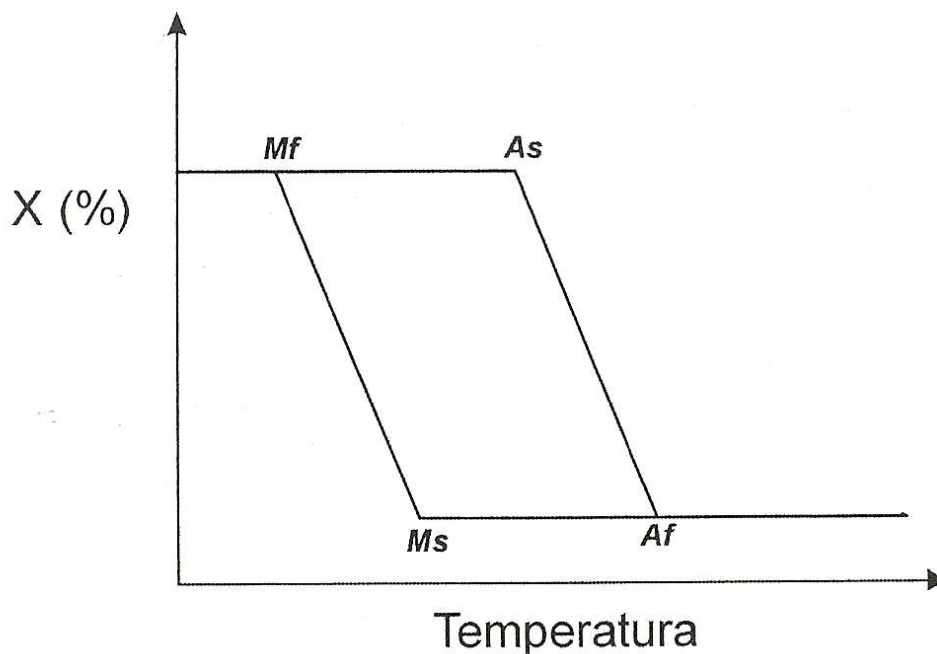


Figura 1.3: Ciclo completo de transformación.

La transformación austenita→martensita (transformación directa) se produce al realizar un enfriamiento. El comienzo está a una temperatura M_s (martensita start) donde se producen las primeras variantes pertenecientes a la martensita. La transformación finaliza al alcanzar la temperatura M_f (martensita finish), donde toda la materia ya está en fase martensita. La transformación martensita→austenita (transformación inversa) tiene lugar al producirse un calentamiento. Comienza en una temperatura A_s (austenita start) donde se empieza a formar la fase austenita y finaliza en una temperatura A_f (austenita finish) donde ya tenemos completamente formada la nueva fase. Como ya habíamos comentado existe una ligera histéresis térmica, la cual podemos apreciar claramente en la figura 1.3.

No todas las variantes están orientadas en la misma dirección, por lo que aquellas que estén orientadas en la dirección donde más esfuerzo externo (mecánico, magnético...) se produzca crecerán más favorablemente respecto a las demás que se encuentren situadas en otras direcciones. De todas formas las variantes son capaces de moverse con gran facilidad y el estado ideal sería que al realizar un esfuerzo externo todas las variantes quedaran en una misma dirección, e incluso si fuera posible que quedara una única variante como unión de todas. La propiedad de la memoria de forma es consecuencia de la capacidad que tienen estas transformaciones martensíticas de poder ser reversibles. También tiene otra propiedad interesante, la superelasticidad.

1.1.2. Efecto memoria de forma.

Si sobre una fase martensítica de una aleación que posee memoria de forma aplicamos un esfuerzo obtendremos una deformación del material. Esto se debe a que se dan diferentes procesos de maclado, formación de variantes que se tratan de ordenar en el sentido en el que se produce el esfuerzo externo... Si en estas condiciones producimos un calentamiento del material hasta superar la temperatura A_f se producirá la transformación inversa y el material volverá a su estructura inicial (recupera la forma macroscópica), la misma que tenía en la fase de alta temperatura. A este efecto de recuperación de la forma de un material previamente deformado cuando producimos un calentamiento se le conoce como efecto memoria de forma simple (SME) [3]. Partimos del material en una fase de alta temperatura y lo enfriamos hasta una temperatura inferior a M_f , con lo que obtendremos una transformación directa pero sin variación de forma. Si a continuación producimos un esfuerzo sobre el material, este se deforma ya que tiene lugar una orientación de las variantes de la martensita. Si dejamos de aplicar el esfuerzo el material sigue deformado, ya que si queremos conseguir la forma original debemos realizar la transformación inversa. Para esto es necesario aumentar la temperatura del material por encima de A_f . En todos los casos que se traten de transformaciones martensíticas termo-elásticas la recuperación a la forma original será total, mientras que en algunas transformaciones martensíticas que no sean del tipo termo-elástico la capacidad de recuperación no es tan elevada. Lógicamente en el primer caso tendremos muchas más aplicaciones prácticas [3].

1.1.3. Superelasticidad.

Cuando estamos en fase austenita (a temperaturas mayores que A_f) también es posible producir la transformación martensítica a través de un esfuerzo externo [9]. El hecho de que estemos fuera del intervalo de temperaturas en el cual se produce la transformación no impide que esta se produzca, ya que el esfuerzo realizado sobre el material añade una fuerza extra que ayuda a la realización de la transformación.

El aumento de la temperatura a la que se produce el equilibrio termodinámico de las fases (T_0) y por tanto de la temperatura a la que comienza la transformación martensítica (M_s) como consecuencia de ese esfuerzo externo viene dado por la siguiente ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dT_0}{d\sigma_{ij}} = \frac{\varepsilon}{\Delta S}$$

En la cual σ_{ij} es el esfuerzo o tensión exterior, ε es la deformación realizada por la transformación y ΔS es el cambio de entropía que se da en la transformación.

No todos los esfuerzos externos son válidos para que la temperatura de la transformación aumente, únicamente este ocurrirá cuando este esfuerzo o tensión se encuentre por debajo del límite elástico ya que en caso contrario se producirá una deformación plástica del material. Mientras estemos por debajo de ese límite la transformación que obtenemos es totalmente reversible y se puede obtener a temperaturas superiores a M_s . Hay un cierto momento en este proceso en el cual alcanzamos un valor crítico ($\sigma^{aust-mart}$) a partir del cual tiene lugar la transformación martensítica, ayudándose de las variantes que se encuentren en la misma dirección del esfuerzo. Si queremos que el material vuelva a la situación inicial es suficiente con dejar de aplicar el esfuerzo externo, como podemos apreciar en la siguiente figura 1.4.

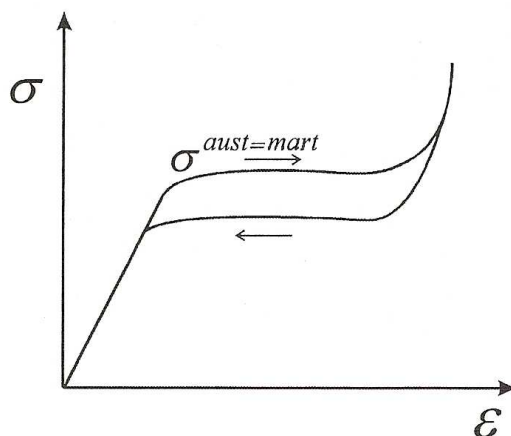


Figura 1.4: Gráfica tensión-deformación en el caso de la transformación martensítica mediante un esfuerzo o tensión externo.

1.II. Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas.

Más recientemente se ha descubierto que si este tipo de aleaciones tiene además un carácter ferromagnético (orden magnético) es un factor a favor ya que aparte de las propiedades anteriormente citadas poseen alguna más y muy interesante. Reciben el nombre de aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (Ferromagnetic Shape Memory –FSMA-) y tienen la

propiedad de poder inducir en ellas la transformación martensítica mediante la aplicación de un campo magnético (MFIS).

Los primeros estudios tuvieron lugar en 1996 en una aleación Ni-Mn-Ga la cual tenía una composición estequiométrica Ni_2MnGa [10]. En la última década se han caracterizado y optimizado las propiedades estructurales y magnéticas de estas aleaciones ya que se logran alcanzar altas tensiones o deformaciones [11,12]. El sistema Ni-Mn-Ga ha sido ampliamente estudiado en la última década [13,14] y se ha descubierto que todas las propiedades que son útiles en estos materiales dependen en gran medida de la composición, el tipo de orden o el grado de orden. Por tanto a pesar de los avances de los últimos años en torno a estos materiales se debe seguir optimizando las propiedades y tratar de mejorarlas mediante el desarrollo de nuevas aleaciones.

Como consecuencia de las propiedades que poseen estas aleaciones, tienen aplicaciones muy interesantes además de las ya comentadas anteriormente. Por el hecho de ser aleaciones con memoria de forma se pueden utilizar en las aplicaciones comentadas y además por ser aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas hay que sumar nuevas aplicaciones como sensores o aplicadores rápidos entre otras muchas.

1.II.1. Deformación inducida por campo magnético (MFIS).

En las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA) la transformación martensítica va acompañada de una estructura de variantes. No todas estas variantes tienen la misma dirección y si aplicamos un esfuerzo o una tensión, las variantes que estén en la misma dirección que esa fuerza crecerán más a expensas de las otras e incluso estas últimas pueden llegar a modificar su situación y orientarse hacia el esfuerzo aplicado. Cuando hablamos de un campo magnético tenemos que pensar de una manera similar, puede que en un principio el momento magnético en todo el material no esté orientado hacia una dirección determinada (los momentos magnéticos están orientados de tal forma que si no hay un campo magnético externo aplicado la suma de todos ellos es nulo) pero al aplicar un campo magnético externo todos los dominios de momento magnético se orientan en esa misma dirección.

Al igual que aplicando un campo magnético externo podemos orientar todos los momentos magnéticos de un material en la misma dirección, también es posible orientar las variantes que se producen como consecuencia de la transformación martensítica. Cuando aplicamos un campo magnético todas las variantes tenderán a coincidir con la dirección de ese campo exterior. La aplicación de un campo magnético crea una energía en los bordes de las variantes y como consecuencia se producirá un crecimiento de las variantes que estén en la dirección del campo exterior. Mediante la variación de los dominios cristalográficos se obtiene la deformación en la estructura.

Los principales factores que influyen son la tensión de demaclado (tensión que produce la variación de los dominios o variantes) y la imanación de saturación (máximo momento magnético que soporta el material).

Para poder entender mejor el fenómeno magneto-mecánico en estas aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas se han propuesto diferentes estudios y análisis [15,16]. Likhachev presentó uno en relación a MFIS [15]. Se intentó conseguir las mismas deformaciones mediante inducción de campo magnético como las había en relación a la memoria de forma [17] y

finalmente se consiguió [10]. A partir de aquí se ha avanzado mucho en cuanto a caracterizar y optimizar este factor, incluso las máximas deformaciones teóricas ya han sido descubiertas. El hecho de que el comportamiento de estos sistemas FSMA bajo la actuación del campo magnético sea más rápido que frente a variaciones térmicas abre un mundo de posibilidades en este sentido para seguir con los estudios.

A continuación vemos las tres propiedades comentadas en la imagen 1.5.

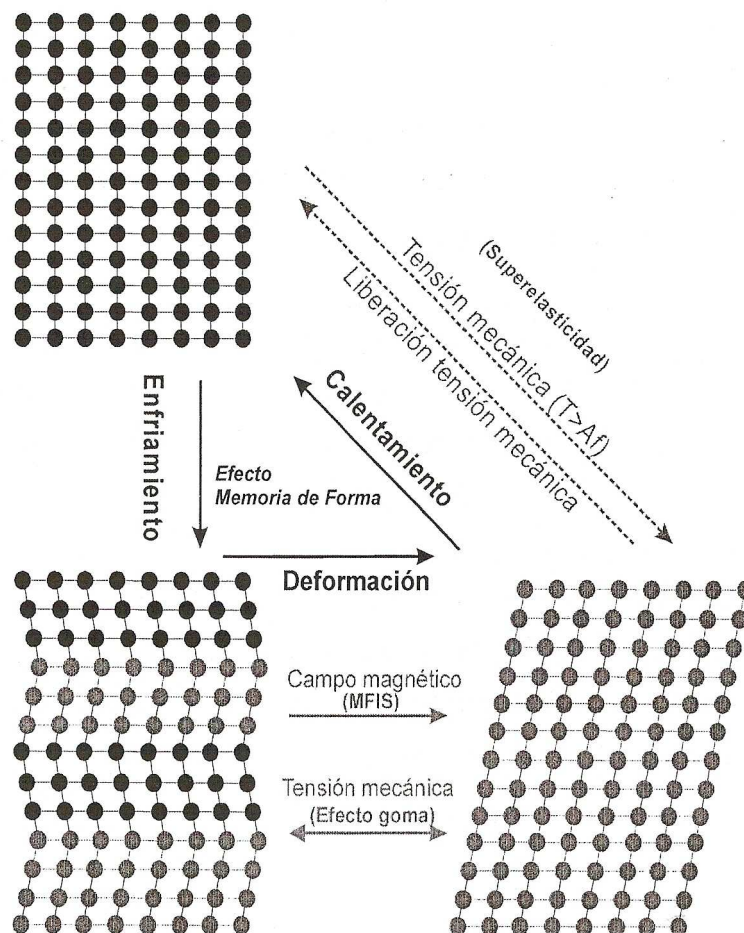


Figura 1.5: Esquema de la propiedad efecto memoria de forma, la superelasticidad y la deformación inducida por campo magnético.

1.III. Materiales metamagnéticos.

Dentro de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas el sistema que más a fondo ha sido estudiado es el formado por Ni-Mn-Ga, el cual experimenta una transformación martensítica entre una fase austenita ferromagnética a una fase martensita ferromagnética, lo que se representa en la siguiente figura 1.6.

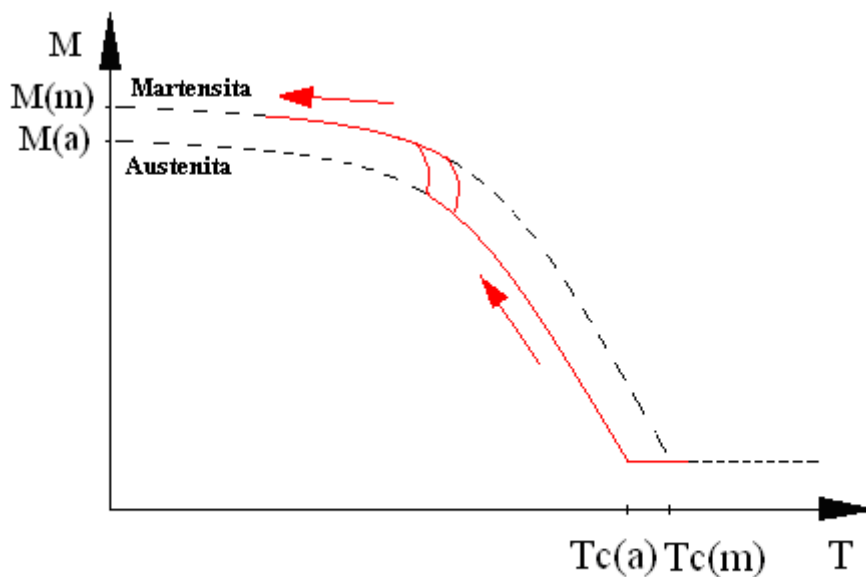


Figura 1.6: Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-Ga desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita ferromagnética.

Se comienza en una fase austenita y mediante una disminución de temperatura el material va adquiriendo carácter magnético a partir de $T_c(a)$ (austenita ferromagnética) hasta que se produce el cambio de fase a martensita ferromagnética, ya que como se puede observar la nueva fase alcanzada tiene todavía un mayor carácter magnético.

La aplicación de un campo magnético hace que se establezca la fase con mayor momento magnético, en este caso la fase martensita. El resultado es que si aplicamos un campo magnético, la transformación de fase se producirá a una mayor temperatura (en la figura 1.6 el aumento en la gráfica se produciría a una mayor temperatura), ya que como se estabiliza la fase martensita, esta fase aún está presente cuando sin la aplicación de campo magnético ya debería haber acabado y estar en la fase austenita. La diferencia entre ambas fases es muy pequeña y por tanto la variación de temperatura entre los casos sin aplicación de campo magnético y con aplicación de campo magnético es también pequeña. Esto quiere decir que es posible desplazar la temperatura de la transformación de fase pero que sea una diferencia de temperaturas tan pequeña no permite que mediante la aplicación de campo magnético se pueda inducir la transformación de fase.

Sin embargo en estudios más recientes en los sistemas Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sn, se ha comprobado que no siguen el mismo comportamiento. En este caso el cambio de fase se produce desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética (o con un carácter menos ferromagnético). Estos materiales reciben el nombre de metamagnéticos, y su comportamiento se explica en la siguiente figura 1.7.

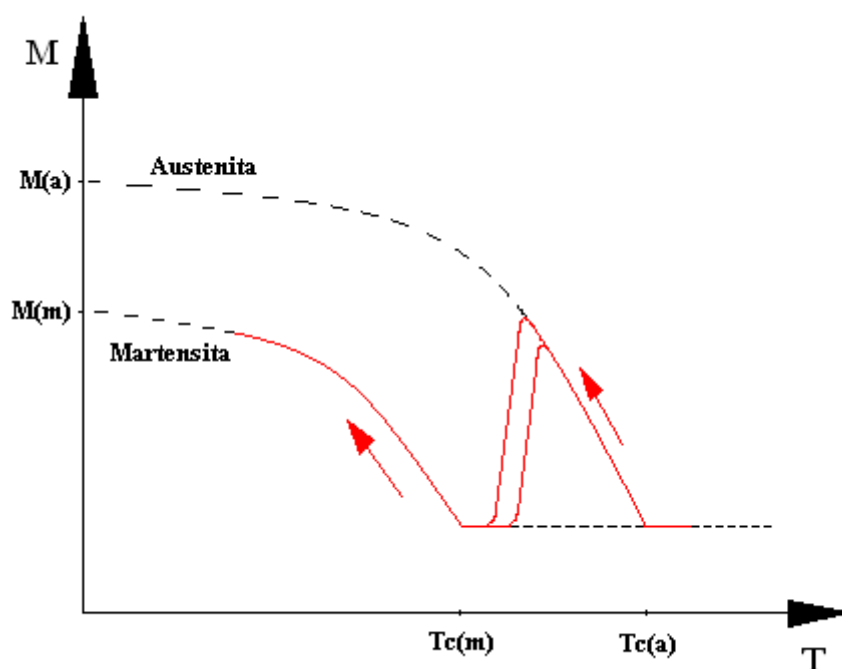


Figura 1.7: Gráfica explicativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sn desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética.

Se comienza en una fase austenita y mediante la disminución de la temperatura el material va adquiriendo carácter magnético en $T_c(a)$ (austenita ferromagnética) hasta que se produce el cambio de fase a martensita paramagnética, ya que como se puede observar la nueva fase alcanzada tiene un menor carácter magnético.

En este caso la fase con mayor momento magnético es la austenita, con lo cual mediante la aplicación de campo magnético esa será la fase que se estabilice. De este modo al aplicar un campo magnético la fase austenita aún estará presente cuando ya debería haberse producido la transformación a la fase martensita, con lo que la transformación de fase se produce a una menor temperatura (en la figura 1.7 la disminución en la gráfica se produciría a una menor temperatura) que en el caso en el que no hay aplicación de campo magnético. En este caso la diferencia entre ambas fases es grande y por tanto la variación de temperatura entre los casos sin aplicación de campo magnético y con aplicación de campo magnético es también grande. Esto quiere decir que es posible desplazar la temperatura de la transformación de fase y al tener una diferencia de temperaturas grande es posible inducir la transformación de fase mediante la aplicación de campo magnético.

A continuación se compara el comportamiento al aplicar dos campos magnéticos de diferente valor. Al aplicarle el campo magnético de mayor valor, la transformación martensítica se produce a una menor temperatura respecto a la misma transformación de fase para un campo magnético de menor valor. Por tanto generalmente es necesario aplicar altos campos magnéticos [18]. Este comportamiento queda representado en la figura 1.8.

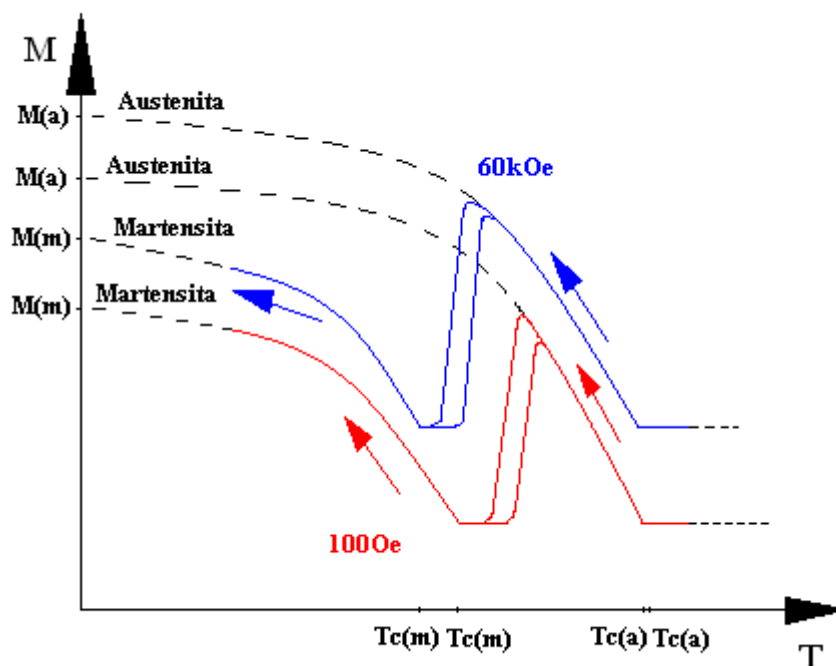


Figura 1.8: Gráfica comparativa del comportamiento del sistema Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sn desde una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética cuando se aplican dos campos magnéticos de diferente valor.

En los estudios más recientes se ha visto que en los sistemas donde la fase martensita tenga un menor momento magnético que la fase austenita, la aplicación de campo magnético induce la transformación de fase [19].

Relacionado con la transformación martensítica por inducción de campo magnético se han descubierto propiedades magneto-calóricas de gran interés [20,21]. El efecto magneto-calórico es la propiedad de algunos materiales para modificar su temperatura cuando se les aplica un campo magnético.

1.III.1. Influencia del orden atómico en la transformación martensítica.

La transformación martensítica en la que se basan todas las propiedades que poseen estas aleaciones depende en gran medida tanto de la composición como de los tratamientos térmicos aplicados sobre la misma (relacionado con el orden atómico).

Los sistemas más estudiados hasta el momento son Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, por lo que nos ayudaremos de todo lo que ya se conoce de estos sistemas.

Estos sistemas tienen una fórmula estequiométrica del tipo X_2YZ (Ni-Mn-X), lo que pertenece a una estructura del tipo $L2_1$. Esta estructura consiste en una celda cúbica FCC como se ve en la figura 1.9. Esto se da en el caso en el que estamos en equilibrio (en la fase austenita $L2_1$), en donde el Ni ocupa la posición central, el Mn uno de los vértices y el X el otro vértice. En el calentamiento los átomos de Ni siguen ocupando el centro del cubo pero los átomos de Mn y X están distribuidos al azar en los vértices. Si esto ocurre el material se encuentra en la estructura

del tipo B2, ocurriendo esta transformación en torno a 1000K, aunque depende ligeramente de la composición [22,23]. En este caso los momentos magnéticos asociados a estos átomos de Mn van en direcciones opuestas y se trata de un acoplamiento antiferromagnético. Como consecuencia el momento magnético total disminuye. Si se quiere mantener esta estructura B2 para poder analizarla se puede enfriar muy rápidamente la muestra (congelarla en segundos), con lo que se consigue mantener la estructura de alta temperatura estando realmente a baja temperatura. La transformación martensítica tiene lugar en este punto, cuando pasamos de austenita L2₁ a fase martensita [24], donde debido al carácter no difusional de la transformación el material en fase martensita hereda el orden atómico de la austenita. La temperatura de la transformación martensítica depende en gran medida de la composición de la aleación.

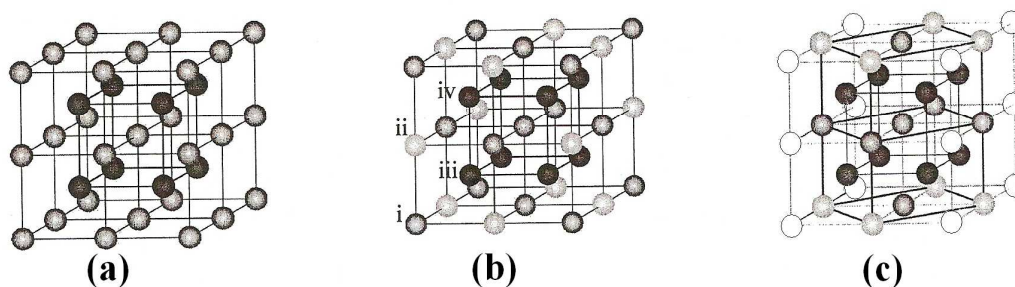


Figura 1.9: Estructuras de Ni-Mn-X. Estructura B2 alta temperatura (a), estructura L2₁ austenita (b) y estructura tetragonal L1₀ martensita (c). Ni (negro), Mn (gris) y X (blanco).

El orden atómico puede ser modificado cambiando la composición de la aleación o bien según los diferentes tratamientos térmicos que sufra la aleación.

Respecto a la composición se ha demostrado que cuando hay exceso de átomos con respecto a la estequiometría X₂YZ, no siempre estos átomos ocupan las posiciones de los elementos por defecto [25,26]. Por otro lado se ha demostrado a través de medidas experimentales que los tomos de Mn que se encuentran en el lugar de los átomos de X (exceso de átomos de Mn) se unen antriferromagnéticamente con átomos de Mn que se encuentran en su lugar correcto [27]. Esto explica la disminución del momento magnético de la aleación en estos casos.

Por tanto la composición es un factor muy importante y del cual dependen gran cantidad de propiedades. Como hemos visto, de ella depende la temperatura de transformación martensítica, pero no sólo eso sino que también tiene una dependencia la temperatura de Curie [28,29], la entalpía de transformación [30] o la imanación de saturación [29].

Sin embargo muchos de los estudios realizados entre el orden atómico y las propiedades estructurales y magnéticas en relación a estas aleaciones se basan en modificar el orden atómico mediante tratamientos térmicos. Por ejemplo se ha demostrado que la temperatura de la martensita (M_s) en un sistema Ni₂MnGa disminuye desde 200K hasta 100K cuando pasamos de un grado de orden L2₁ máximo a un grado de orden L2₁ notablemente menor [31]. Por otro lado también se ha analizado la relación entre el orden atómico y las características térmicas en aleaciones ricas en Mn y en aleaciones pobres en Mn [32]. Se ha demostrado que el grado de orden atómico a segundos vecinos en aleaciones templadas disminuye al aumentar la

temperatura de templado, al igual que el procedimiento de templado también afecta a la temperatura de transformación martensítica y a la temperatura de Curie (T_c) [33] así como a la anchura de la región de transformación [34,35]. Pero la estructura martensítica parece que no se ve afectada por la temperatura de templado [36].

Continuando con los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, se ha observado un comportamiento que explicaremos a continuación y para ello nos ayudaremos de la figura 1.10. Se parte de una situación en la que la muestra está desordenada (a) ya que se le ha aplicado un tratamiento térmico de alta temperatura. Si se congela la muestra en un espacio de tiempo muy breve se consigue mantener esa estructura atómica desordenada a baja temperatura (b), donde su situación normal sería ordenada. Si se calienta la muestra lentamente llega un punto en el que la aleación tiende a ordenarse y la muestra alcanza el estado ordenado (c) que como se ha comentado es el estado normal en esa zona.

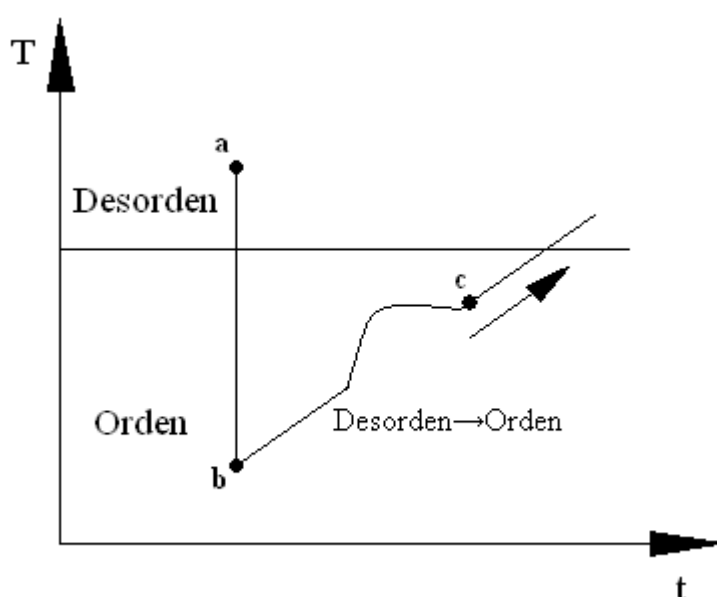


Figura 1.10: Gráfica explicativa temperatura frente a tiempo del proceso de ordenamiento al calentar la muestra tras haber aplicado sobre la misma un tratamiento térmico de alta temperatura.

Esta dependencia de la composición y de los tratamientos térmicos aplicados sobre la transformación martensítica sólo han sido estudiado sistemáticamente en los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In [37-43]. En el presente estudio se va a estudiar la aleación Ni-Mn-Sb, de la cual ya se tienen informaciones pero todavía no se han realizado estudios acerca de cómo afectan los tratamientos térmicos a su comportamiento.

1.IV. Sistema Ni-Mn-Sb.

El sistema objeto del presente estudio es el sistema ternario formado por Ni-Mn-Sb. Este sistema se trata de una aleación que tiene la capacidad de realizar transformaciones magneto-estructurales. Presenta una transformación estructural desde una fase austenita a una fase martensita. De hecho, la transformación magneto-estructural ya ha sido previamente estudiada en sistemas de aleaciones Ni-Mn-Sb [44,45]. Al realizar la transformación desde una fase

austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética, significa que el sistema es un material metamagnético, cuyo comportamiento ha sido explicado con más detalle en el punto 1.III.

También se han publicado recientemente estudios acerca de las propiedades magneto-térmicas en el sistema Ni-Mn-Sb [46]. El estudio que se va a realizar se basa en una aleación cuya composición permanece fija y se analiza el comportamiento del sistema variando los tratamientos térmicos aplicados sobre la aleación, por tanto esos estudios sobre propiedades magneto-térmicas son de gran utilidad. Por tanto, el objetivo es estudiar el comportamiento del sistema Ni-Mn-Sb cuando se le aplican diferentes tratamientos térmicos y cómo afecta al orden de la muestra, estudio que no ha sido realizado hasta ahora en este sistema. Con esto se conseguirá analizar y conocer cual es la estabilidad de este sistema.

Otro factor que se va a estudiar es la posibilidad de producir la transformación martensítica o transformación de fase mediante inducción de un campo magnético.

Objetivos.

El primer objetivo es elaborar la muestra con la que se va a trabajar ya que no existen muestras comerciales de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$.

Tras haber fabricado la muestra se va a caracterizar para conseguir que su estado sea el mejor posible para comenzar con el estudio y el siguiente paso será aplicar a la muestra diferentes tratamientos térmicos. Analizando el comportamiento en los diferentes casos comprobaremos como influyen en la muestra y por tanto se podrá conocer cual es la estabilidad de la muestra.

Se llevarán a cabo varios estudios. Primero se realizará un estudio calorimétrico para estudiar cual es el comportamiento de la transformación martensítica. El segundo paso será analizar las propiedades magnéticas de la muestra. Por último se hará un análisis sobre la microdureza del material.

Acerca de este último punto no se ha comentado nada pero es interesante conocer la dureza de las aleaciones ya que para determinadas aplicaciones puede ser fundamental. Lo ideal es analizar diferentes casos a diferente temperatura ya que ese va a ser realmente el caso práctico.

En sistemas muy similares al que vamos a estudiar (aleaciones formadas por Ni-Mn-Ga) ya se han obtenido interesantes resultados. Se ha comprobado que la dureza aumenta cuando mayor es la temperatura del tratamiento térmico y también que la dureza aumenta cuanto más se varía la composición estequiométrica de la aleación. Otro dato de interés es que la dureza es mayor en aleaciones ricas en Manganeseo que en las aleaciones pobres en Manganeseo.

Como consecuencia se tiene que la dureza en estas aleaciones es sensible a la composición, a las condiciones de envejecimiento y a los tratamientos térmicos sufridos por la pieza.

2. Técnicas experimentales.

Para alcanzar estos objetivos se ha contado con las siguientes técnicas de caracterización y equipos experimentales.

A continuación se explican todos los equipos que se van a utilizar a lo largo de la realización completa de nuestro tiempo de estudio y análisis.

2.1. MEB (microscopía electrónica de barrido).

Lo primero que se debe saber es la composición de la muestra y para eso se realiza un microanálisis composicional en el microscopio electrónico de barrido del Servicio de apoyo a la Investigación (S.A.I.), que está situado en el edificio El Sario dentro del campus de la Universidad Pública de Navarra. Para ello se corta un pequeño disco con la sierra refrigerada con agua, intentando conseguir las caras lo más planas y paralelas posibles. Posteriormente se realiza un encapsulado, cuya finalidad es conseguir que la muestra quede en el interior de un cilindro transparente para el análisis. Para ello se coloca en el fondo de un recipiente cilíndrico la muestra. En este proceso se tienen que utilizar una resina y un endurecedor, ambos de la marca “Buehler epoxicure resin”, los cuales se mezclan en una probeta aparte siguiendo una proporción recomendada (la relación es cinco partes de resina por cada parte de endurecedor). Se revuelve bien para que se produzca una buena mezcla de ambos elementos y se rellena el recipiente cilíndrico donde se encuentra la muestra con la mezcla obtenida. Se deja el recipiente 12 horas sin tocar para que el endurecedor haga su función y la mezcla quede totalmente sólida. Una vez se comprueba que la mezcla se ha endurecido, se procede a extraer el cilindro transparente del recipiente cilíndrico. A continuación se debe pulir perfectamente una cara de la muestra, lo cual se realiza con un pulidor mecánico y el hecho de tener la muestra encapsulada dentro del cilindro transparente es una gran ventaja a la hora de usar este pulidor porque su colocación en el mismo es mucho mejor.

El microscopio electrónico de barrido permite realizar un microanálisis así como obtener imágenes de la superficie de la muestra. Este instrumento funciona mediante la utilización de electrones enviados sobre la muestra por lo que es fundamental que la parte expuesta al ataque de los electrones sea conductora ya que en caso contrario quedará cargado negativamente. El cilindro en el cual se encuentra la muestra no es conductor ya que esta formado por una resina y un endurecedor por lo tanto se debe metalizar la parte en la que se encuentra la muestra (la expuesta al ataque electrónico) con un material conductor y los más recomendados son oro o carbono.



Figura 2.1: A la izquierda se muestra la resina y el endurecedor necesarios para realizar el encapsulado, cuyo resultado final se puede ver en la fotografía de la derecha.

2.II. Horno de arco.

Este equipo es el que permite elaborar la muestra para poder comenzar con el estudio.

Consta de una pletina donde se elabora la pieza, la cual está perfectamente firme y aislada herméticamente con un cristal que permite seguir observando lo que pasa en el interior. Para comenzar se hace vacío en el interior de la cámara aislada con ayuda de una bomba de vacío incorporada en el propio horno para evitar la oxidación de la muestra cuando se alcancen altas temperaturas. A continuación se introduce Argón (gas inerte) a una presión de 1,5 bar con el fin de conseguir una atmósfera inerte y evitar problemas con la evaporación de alguno de los metales que participan en la fusión cuando ésta se produzca. Se repiten estos dos pasos tres veces para purgar la atmósfera antes de realizar la fusión y así obtener el mejor resultado posible.

El horno de arco permite alcanzar altas temperaturas mediante la creación de un arco de electrones que se obtienen al poner en contacto el ánodo y el cátodo. Cuando se ha creado ese haz de electrones se deben separar (para que no se dañen) y ya se puede trabajar sobre los materiales con altas temperaturas (alcanza en torno a 3000°C) y elevada precisión. El horno posee un mando exterior desde el cual se controla el cátodo y una vez que se ha creado el haz de electrones con el ánodo (situado en la pletina al lado de los materiales colocados) se tienen que separar como ya se ha comentado anteriormente. Con el haz de electrones se incide en las muestras de los metales para fundirlos, pero sin usarlo durante demasiado tiempo de forma continua ya que se podrían tener problemas de evaporación dada las altas temperaturas alcanzadas en el interior. Una vez acabada la fusión se apaga el horno disminuyendo la potencia (con lo que desaparece el arco creado) y se deja enfriar el horno para poder sacar la pieza. Para ello se debe hacer de nuevo vacío para quitar el Argón que hay en el interior e introducir aire a presión atmosférica, con lo que ya se puede abrir sin problemas. Se vuelve a realizar todo el proceso para que con las continuas fusiones la muestra vaya tomando forma de pastilla y quede lo más homogénea posible.



Figura 2.2: Horno de arco para elaborar la aleación.

2.III. Horno vertical de temple en atmósfera controlada.

Es el equipo que permite realizar diferentes tratamientos térmicos a distintas temperaturas que es parte fundamental en nuestro estudio.

Este horno vertical de temple en atmósfera controlada ha sido diseñado y construido por varios profesores del departamento de Física.

Consta de un tubo de cuarzo colocado verticalmente en el cual se introducen las pastillas enrolladas en un alambre de hilo Kanthal, el cual esta formado por aleaciones de la familia hierro-cromo-aluminio (FeCrAl) y es muy utilizado tanto en aplicaciones de resistencia como en procesos a alta temperatura. El alambre se sujeta en la parte superior en un pasador metálico. El horno posee en su interior un arrollamiento el cual recibe corriente eléctrica, como consecuencia se calienta y a su vez calienta la pieza situada a su misma altura en el alambre anteriormente comentado. Para usar correctamente el horno vertical se debe introducir el alambre con la pastilla enrollada en el interior del tubo de cuarzo y sujetarlo con el pasador metálico. Con esto se consigue que la pastilla quede a la altura exacta del enrollado que proporcionará calor. Se cierra el horno vertical con presillas tanto en la parte superior como en la parte inferior para dejarlo totalmente hermético. Se debe suministrar al horno Argón a una presión de 1 bar porque hay que realizar un proceso similar al usado en el horno de arco. Se conecta la bomba de vacío de modo que en el interior del horno se tenga una presión absoluta aproximada de 3×10^{-2} bar, de nuevo para crear una atmósfera adecuada y evitar la oxidación de la pastilla al estar en contacto con el aire a altas temperaturas. Posteriormente se introduce Argón en el interior del horno para conseguir una atmósfera inerte. La presión a la que introduciremos el Argón será $2,2 \times 10^1$ bar. Como en el caso anterior se realizan estos pasos tres veces para crear una buena atmósfera de trabajo, y al final se deja Argón en el interior a una presión de $2,1 \times 10^1$ mbar para realizar el proceso (dejar una presión mayor sería peligroso porque se podría estropear el horno y además la presión aumentará conforme vaya aumentando la temperatura). El horno posee un sistema controlador de temperatura basado en dos termopares. Un termopar está situado a la misma altura que la pastilla para controlar la temperatura a la que se encuentra en cada momento y el otro está colocado en el enrollado, con el fin de que no aumente mucho la temperatura deseada mediante la inercia térmica que tiene cuando se aumenta la temperatura demasiado rápido. Con esta inercia térmica se podría estropear el horno vertical y por eso se calienta el horno a una temperatura ligeramente inferior a la que se quiere conseguir para luego ir aumentándola poco a poco hasta la temperatura final cuando la temperatura real del horno se estabilice.

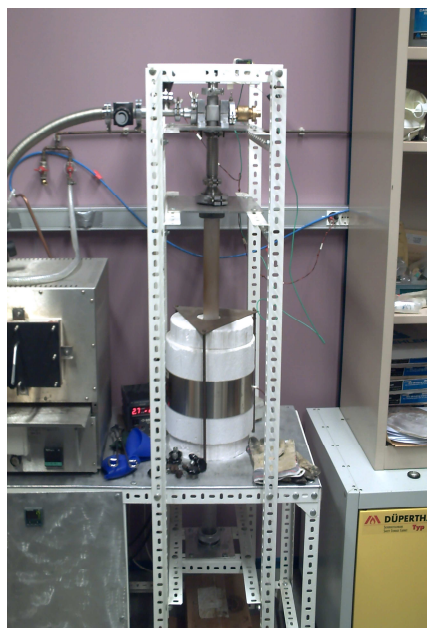


Figura 2.3: Horno vertical para realizar los diferentes tratamientos térmicos en atmósfera controlada.

2.IV. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).

El análisis térmico se ha realizado en un calorímetro diferencial de barrido TAQ100 (también llamado DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry). Hay tres posibles cabezales, cada uno se adapta según las necesidades de la temperatura que se necesite alcanzar. El cabezal RCS tiene un rango de temperaturas desde -80°C hasta 400°C , el cabezal FACS desde temperatura ambiente hasta 700°C y el cabezal LNCS desde -198°C hasta 400°C (este último no se ha utilizado). Utiliza el programa informático Q Series y representa el resultado en el ordenador ayudado de otro programa informático llamado Universal Analysis.

Las bases de su funcionamiento se explican a continuación. Para la utilización de este equipo se necesita Nitrógeno ya que con eso se consigue crear en el interior una atmósfera inerte al tratamiento a realizar y a su vez se evita la posible oxidación de la muestra. Se abre la válvula y se introduce Nitrógeno a una presión de 1 bar. El aparato consta de dos termopares en el interior que son una de las partes más importantes del mismo y donde se realizan las medidas. Sobre uno de éstos termopares se coloca la muestra acompañada de un porta muestras y sobre el otro se coloca únicamente un porta muestras exactamente del mismo peso que el anterior. En el porta muestras se coloca un trozo pequeño de muestra, entre 20 y 80 mg. En el programa Q Series se introducen datos acerca de la muestra y el proceso que se desea realice el DSC. Se introduce la masa, la secuencia de ciclos térmicos y el proceso completo y detallado que va a sufrir la pieza. El calorímetro realiza el mismo proceso para los dos porta muestras (uno vacío y el otro con nuestra muestra) y muestra en pantalla a través del Universal Analysis la gráfica del proceso. Con ayuda de los termopares el calorímetro hace una comparación entre ambos porta muestras y representa en la gráfica la diferencia de potencial utilizado entre ambos termopares (la diferencia de temperatura en ambos porta muestras es idéntico, en este caso la temperatura varía 10°C cada minuto). En los tramos en los que no haya transformaciones la potencia aplicada en ambos casos es la misma, por tanto la diferencia será cero y en la gráfica se representa por una línea recta. En cambio cuando haya una transformación habrá que suministrar más potencia al porta muestras que contiene la muestra que al vacío porque así se consigue que la temperatura

en ambos siga siendo la misma. Esto pasa porque la muestra recibe potencia para aumentar la temperatura y además necesita algo más de potencia para cambiar de fase. En el caso de la transformación martensítica (paso de austenita en martensita o viceversa) la diferencia de potencia aplicada se representará en forma de pico en la gráfica que se muestra en pantalla, lo que dará una información de a qué temperatura se produce y cual ha sido la potencia aplicada. En el caso de la temperatura de Curie la diferencia de potencial se verá reflejado a través de un codo en la gráfica, donde también se puede saber la temperatura a la que sucede y la potencia aplicada.

Las transformaciones que se van a poder apreciar son tanto la transformación martensítica como las transformaciones magnéticas que tienen lugar a la temperatura de Curie. También es posible obtener el cambio de entalpía correspondiente a la transformación martensítica. Por último también es posible detectar el proceso de ordenamiento atómico que tiene lugar entre 300°C y 400°C (comportamiento explicado en el punto 1.III.1). Este comportamiento se representa mediante un pico exotérmico ya que es un proceso en el que se desprende calor.

El equipo trabaja realizando ciclos de calentamiento y enfriamiento sobre la muestra, donde en cada uno de ellos es posible apreciar todas las transformaciones que hemos mencionado en este mismo apartado. Se puede controlar la velocidad a la que se realizan estos ciclos y generalmente se programa para que esta velocidad sea de 10°C/minuto.

En la figura 2.4 veremos que aspecto tienen los termogramas que obtendremos con el DSC y todos los datos que podemos apreciar en ellas.

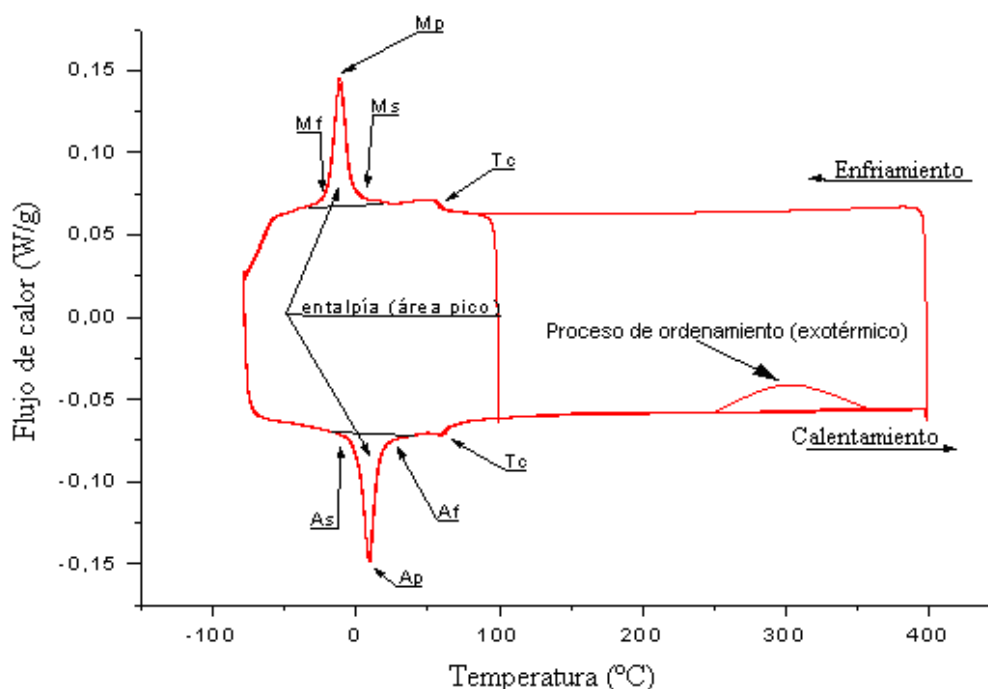


Figura 2.4: Termograma de una muestra que ha sufrido un ciclo de temperaturas entre -80°C y 400°C. Se observan las transformaciones martensíticas, las temperaturas de Curie (transiciones magnéticas) y los procesos de ordenamiento. Todo ello acompañado por la temperatura en cada caso y la posibilidad de obtener el valor de la entalpía mediante herramientas del programa.

Tal y como se observa en la figura 2.4, si comenzamos en el ciclo de enfriamiento desde alta temperatura, primero tiene lugar la transformación magnética desde la fase austenita paramagnética hasta la fase austenita ferromagnética, donde se produce un codo en el cual el flujo de calor aumenta (T_c). Se continúa con el enfriamiento y se produce la transformación de fase desde austenita ferromagnética (M_s) hasta martensita paramagnética (M_f), que da lugar a un pico en el cual el valor del flujo de calor aumenta de forma brusca. En el ciclo de calentamiento tiene lugar el mismo comportamiento pero en sentido contrario. Se comienza a calentar y se produce la transformación de fase desde martensita paramagnética (A_s) hasta austenita ferromagnética (A_f). Se sigue calentando la muestra y se produce la transformación magnética desde austenita ferromagnética hasta austenita paramagnética (T_c), donde tiene lugar un codo en el cual hay un aumento en el flujo de calor.



Figura 2.5: Calorímetro diferencial de barrido (DSC).

En función de las necesidades es posible variar el rango de temperatura mediante el cambio del cabezal refrigerador del DSC. Este nuevo equipo recibe el nombre de FACS. Alcanza mayores temperaturas que en el caso anterior por tanto utilizaremos este equipo en el caso de que se necesite analizar alguna transformación que se encuentre en torno a esas altas temperaturas y que con el calorímetro DSC no se puede obtener.

En el caso del sistema FACS se necesita aplicar nitrógeno y aire comprimido. Se pueden realizar también ciclos de calentamiento y ciclos de enfriamiento, el calentamiento se puede controlar (generalmente será a $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$) pero el enfriamiento no se puede controlar. Al alcanzar la máxima temperatura que se le indica, el equipo dejará de aportar calor a la muestra y con ayuda del aire comprimido la temperatura ira disminuyendo hasta alcanzar la temperatura ambiente de forma natural o libre. Para un buen funcionamiento del equipo, el nitrógeno se introducirá a una presión de 0,8-1 bar (igual al caso del RCS) y el aire comprimido a 2 bar. El FACS utiliza portamuestras (pans) de platino en vez de las anteriores utilizadas para el RCS que eran de aluminio. Este cambio se debe a que el aluminio tiene un punto de fusión menor que el platino y a su vez por debajo de la máxima temperatura a la cual vamos a trabajar en el sistema (unos 700°C). Antes de comenzar el estudio de la pieza se debe calibrar ya que no estará correctamente ajustado.

2.V. Análisis térmico diferencial (DTA).

El análisis térmico diferencial (DTA) es muy similar al realizado con el calorímetro diferencial de barrido (DSC) puesto que en ambos casos la base termodinámica sobre la que trabajan es prácticamente idéntica.

El modo de trabajar de estos sistemas es parecido. En este caso, se aplica un flujo de calor tanto a nuestra muestra como a una muestra de referencia que sea inerte y el sistema mide la diferencia de temperaturas entre ellas. Posteriormente el programa informático extrae el resultado a través de un ordenador en donde representa en una gráfica esta diferencia de temperaturas frente al tiempo o frente a la temperatura. Lo normal es que se produzcan picos y cambios de pendiente debidos a que tanto la muestra como la muestra de referencia inerte sufren procesos de absorción o cesión de calor.

El equipo que posee el laboratorio del S.A.I. es un equipo DTA TA1600, el cual es capaz de alcanzar los 1500°C. Al poder alcanzar temperaturas tan elevadas se empleará para estudiar las transformaciones de orden que tengan lugar en torno a 800°C, ya que otros equipos de los que disponemos no son capaces de alcanzar dichos valores.

2.VI. Microscopio óptico.

Es un equipo que permite observar la superficie de la muestra tanto a una temperatura constante como variando la temperatura de la muestra. El microscopio tiene cuatro aumentos diferentes, x50, x100, x200 y x500. Se puede elegir entre estos cuatro diferentes aumentos según las necesidades que se tengan en cada caso.

El microscopio óptico está conectado a un ordenador y posee una cámara de temperatura, la cual actúa mediante dos controladores de temperatura y un vaso Dewar (un recipiente diseñado para proporcionar aislamiento térmico). El ordenador mostrará en pantalla la misma imagen que se puede observar en el propio microscopio a través del ocular, mediante el programa informático Linksys32. Este es un programa que permite realizar fotografías y vídeos realizando un visionado secuencial de las fotografías. Los dos controladores de temperatura son el CI 94 y el LNP, ambos de la marca LINKAM. Para que estos controladores actúen se debe poner la muestra en una cámara de temperatura independiente del microscopio y totalmente hermética. El CI 94 tiene en su interior un arrollamiento que recibe una corriente eléctrica con lo que produce calor, es decir, actúa por efecto Joule. Por tanto con este aparato se puede calentar la muestra y ver el comportamiento cuando se produce la transformación martensítica. El LNP sirve para enfriar la muestra pero se necesita el vaso Dewar para su correcto funcionamiento. En el vaso Dewar se introduce Nitrógeno líquido, el cual sirve para enfriar la muestra mediante su paso por la cámara de temperatura en la que se encuentra la muestra. Es en el caso de que la muestra no se enfríe lo suficientemente rápido cuando se pone en funcionamiento el LNP que hace que la temperatura baje con más velocidad. Mediante todo esto se pueden realizar los vídeos ya comentados.

Antes de comenzar a trabajar con este sistema se debe lijar el trozo de la muestra primero con lijas y luego con paños de pulido de varias durezas para dejar la superficie lo más óptima posible. Las lijas son de varios tipos según la densidad de grano, así se tienen lijas de 240, 400, 800, 1200, 2500 y 4000, siendo este número el grano en cada una de ellas. Los granos del polvo de pulido (emulsión de diamante) son 6µm, 3µm, 1 µm, ¼ µm y 0,05 µm. Para esta ocasión se

trabaja con un trozo de muestra pequeño y con forma de disco. Es importante que tenga las dos caras lisas porque si la muestra no es plana el microscopio no será capaz de enfocar correctamente en todo su campo de visión, lo que hará que algunas zonas estén desenfocadas y no se puedan apreciar los detalles de la muestra de igual forma que si estuviera nivelada. Se trata la superficie de la muestra lijando desde el menor número de grano hasta el mayor número de grano. Por tanto la primera lija en usarla con la superficie de la muestra es la de 240 y cuando se llega a la de 4000 se pasa a los paños de pulido, siendo el de 0,05 μm el último paño a usar. Cuando se utilizan las lijas se debe verter un poco de agua sobre la misma para no sobrecalentar en exceso la muestra y para los paños de pulido se usa agua destilada. Se va a tratar la muestra cada vez con un tamaño de grano menor para ir disminuyendo las posibles rayas en la superficie, ya que con este proceso esas rayas van disminuyendo su tamaño y su relieve conforme menor es el tamaño de grano utilizado. El objetivo es hacer desaparecer todo lo que podamos esas rayas.



Figura 2.6: Microscopio óptico, pletina de calentamiento-enfriamiento, vaso Dewar y controladores de temperatura.

2.VII. Equipo de difracción de Rayos-X.

Este equipo permite determinar cual es la estructura atómica de la muestra y conocer cual es la distancia entre átomos. A partir del análisis de las direcciones de difracción de un haz de rayos-X enviado contra la muestra.

La condición de Bragg determina la condición de difracción y es fundamental conocerla para entender el funcionamiento del equipo. La condición de Bragg es la siguiente:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

donde n es un número entero, d es la distancia entre los planos atómicos (hkl), λ es la longitud de onda de los rayos-X incidentes y θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos atómicos. A continuación se puede observar todos estos factores en una imagen explicativa.

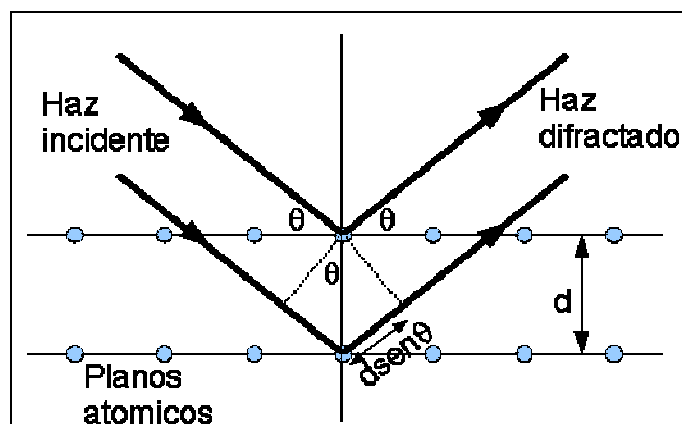


Figura 2.7: Condición para que se produzca difracción de rayos-X.

En la figura 2.7 se ha representado el haz incidente y el haz difractado para dos planos atómicos consecutivos. Se aprecia claramente que el haz del plano atómico inferior tiene un mayor recorrido que el haz del plano atómico superior. Esa diferencia es $d\sin\theta$, es decir, en total la diferencia respecto al haz superior es de $2d\sin\theta$. Para que se produzca la difracción de rayos-X la diferencia entre ambos recorridos debe ser un número entero, ya que de este modo las ondas de ambos planos atómicos coinciden. Si no se trata de un número entero las ondas irán desfasadas y no se producirá la difracción. Con todo esto sólo difractarán aquellos planos que formen un ángulo θ con la dirección del haz incidente. Cuando un haz de rayos-X incide en una muestra, los rayos reflejados en la pieza en fase dan lugar a una interferencia que produce un pico de intensidad. Cuando los rayos reflejados en la muestra no están en fase no se produce ningún pico.

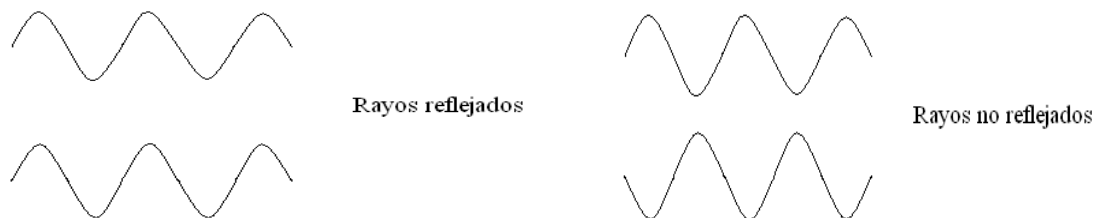


Figura 2.8: Comparación entre las dos posibles situaciones.

El análisis de las posiciones atómicas permite estimar el grado de orden en nuestra aleación.

El equipo que se va a utilizar es de la marca Siemens Diffraktometer D5000 y consta de varios detalles importantes que trataremos de explicar a continuación. La muestra a analizar se coloca en un soporte, el cual irá fijado al propio equipo, llamado goniómetro. Como ya se ha comentado en este mismo apartado, el resultado de este equipo se basa en la difracción de los rayos al atravesar los diferentes planos atómicos de la muestra, por lo que se debe tener un generador de radiación (el que produce los rayos y los envía contra la muestra), y un detector de radiación (el que recibe los rayos después de haber reflejado sobre la pieza). El detector de radiación no está fijo sino que se va desplazando a lo largo de una circunferencia (se puede controlar los grados que queremos que se desplace). El goniómetro que contiene la muestra también irá variando su posición pero no como en el caso anterior, en este caso el centro está

siempre fijo y rota respecto a este punto. En el equipo de rayos X situado en el laboratorio la longitud de onda es constante en todo momento ($\lambda = \text{cte}$), de modo que el ángulo de difracción dependerá únicamente de la distancia entre planos cristalográficos. La gráfica obtenida reflejará la intensidad frente al ángulo 2θ . Cuanto mayor altura tenga un pico significa que tiene mayor número de planos cristalográficos en una misma orientación. En cuanto a la anchura del pico hay que decir que tiene varias contribuciones (por ejemplo la deformación y el tamaño de grano).

Para poder colocar la muestra en el soporte es conveniente machacar y hacer polvo las muestras más grandes de pieza, ya que así la medida que nos dará el sistema será mucho mejor. Se usa un mortero de Agata para hacer polvo las muestras y que permitirá una mayor seguridad de que ningún grano de la muestra se pierde ni se queda adherido al mortero. Lógicamente toda la muestra que se machaque deberá haber soportado el mismo tratamiento térmico.

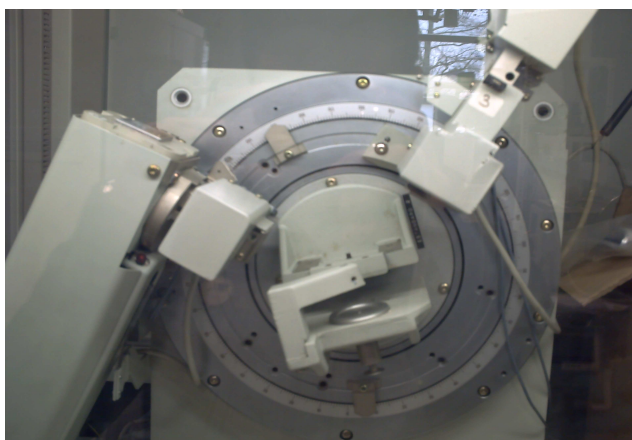


Figura 2.9: Difractómetro de rayos-X.



Figura 2.10: Mortero de Agata para realizar la molienda de la muestra.

2.VIII. Magnetómetro SQUID.

El magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interferente Device) ha sido el equipo utilizado para analizar las propiedades magnéticas de las muestras. Es capaz de realizar medidas a lo largo de un rango de temperaturas entre 1.7K y 300K, para diferentes campos aplicados.

En particular, en nuestro caso se ha estudiado la dependencia de la imanación con la temperatura aplicando un campo de 0,01T y otro de 6T. Los resultados del primer campo se utilizan para comparar los datos con los obtenidos en el DSC, mientras que en el caso del segundo campo obtenemos la imanación de saturación, que se trata del máximo momento magnético que soporta el material. El momento magnético tiene mayor valor conforme disminuye la temperatura, estando el máximo momento magnético que puede soportar el material muy cerca de una temperatura de 0 Kelvin. Otro aspecto que se estudiará es la inducción de la transformación martensítica a través de la aplicación de un campo magnético externo.

Es decir, el objetivo es comprobar que con ambos equipos (tanto con el calorímetro DSC como con el magnetómetro SQUID) los puntos característicos en nuestro estudio (pico de temperatura de Curie, pico de transformación de cambio de fase) ocurren en torno al mismo punto, además de poder obtener algún nuevo dato que sea de interés, como por ejemplo la imanación de saturación, que nos indica la mayor imanación de la aleación.

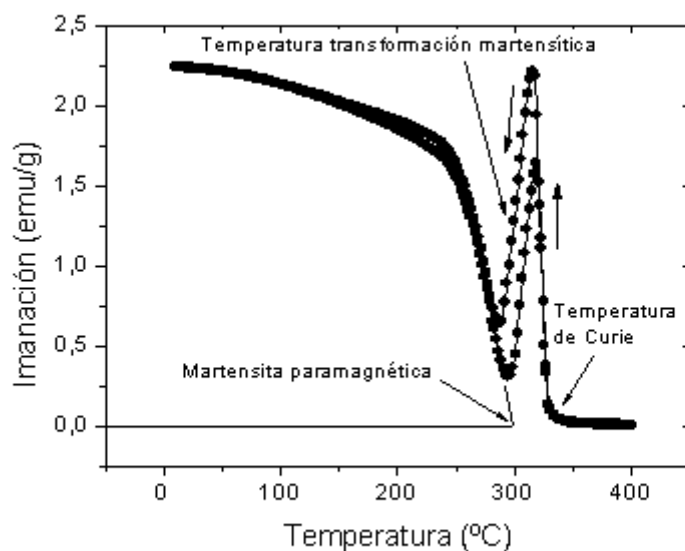


Figura 2.11: Representación de una gráfica correspondiente a un campo magnético aplicado de 0,01T, con la localización de los datos de interés que se obtienen en ella.

En la figura 2.11 se puede ver una medida realizada con el magnetómetro Squid en un ciclo de calentamiento y enfriamiento. Si se comienza analizando la gráfica por el ciclo de enfriamiento se aprecia que tiene lugar a temperatura de Curie un gran aumento de la imanación. Al seguir enfriando tiene lugar la transformación martensítica y se observa que la imanación comienza a disminuir. Dado que la fase austenita es más magnética que la fase martensita ese comportamiento es lógico ya que esta pasando a una fase de un menor momento magnético. Es decir, se pasa de una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética. El punto más bajo se trata de la martensita paramagnética. Si se sigue disminuyendo la temperatura, la fase martensita va adquiriendo progresivamente una mayor imanación. El ciclo de calentamiento es idéntico pero lógicamente las transformaciones ocurren en sentido opuesto al comentado ahora. Se observa que entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento hay una cierta histéresis, asociada a la transformación martensítica.

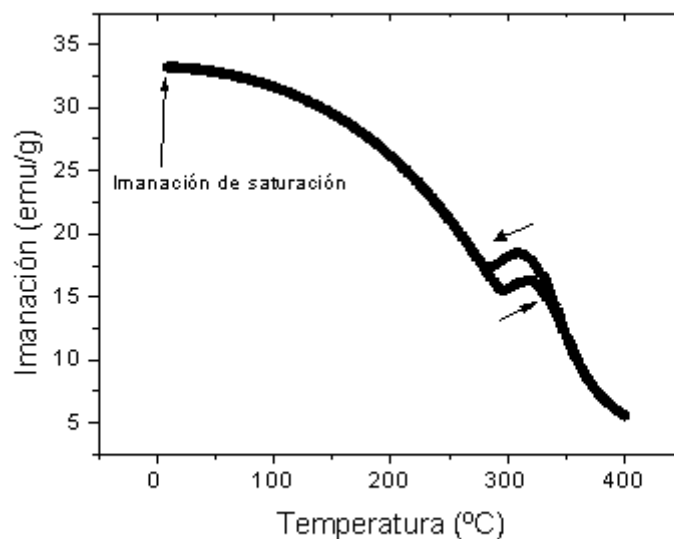


Figura 2.12: Representación de una gráfica correspondiente a un campo magnético aplicado de 6T, con la localización de uno de los datos de interés que se obtienen en ella.

En la figura 2.12 además de poder apreciar el mismo comportamiento comentado en el párrafo anterior, se indica el valor de la imanación tomado como imanación de saturación, que tiene lugar cuando la temperatura es prácticamente 0 Kelvin y lógicamente es el valor más alto correspondiente a la imanación.

La unidad correspondiente a la imanación es emu/g, que no se trata de una unidad propia del Sistema Internacional sino que corresponde al Sistema Cegesimal (es un sistema basado en el centímetro, el gramo y el segundo pero ha sido casi totalmente reemplazado por el Sistema Internacional de Unidades). El emu se usa para medir la imanación y se define como unidad electromagnética.



Figura 2.13: Magnetómetro Squid.

2.IX. Microdurímetro.

Este va a ser el equipo con el que se realiza un análisis en relación a la dureza que presenta la muestra. Se trata de un equipo de la marca Mitutoyo Hardness Testing Machine MicroWiZhard.

Es un microscopio especializado (microdurímetro) que se encuentra en el departamento de Ingeniería, Mecánica y de Materiales situado en la universidad. Este microscopio consta de una base en la cual es posible fijar las piezas que se van a tratar mediante unas placas que se controlan manualmente con unas ruletas. Fijada la pieza se debe enfocar correctamente la

superficie de la muestra de nuevo manualmente mediante otras ruletas presentes en la base del microscopio. La superficie de la muestra será atacada con una punta piramidal de diamante (tiene forma cuadrada) la cual está fija en el microscopio, y en todo momento es posible elegir la fuerza con la que se quiere realizar ese movimiento. Se puede elegir entre fuerzas de 1N, 3N, 5N y 10N dependiendo del material a ensayar ya que cada uno tendrá una máxima fuerza que puede soportar.

Cuando la incisión ha terminado se analiza la huella. A partir de sus dimensiones (diagonales del cuadrado) obtenemos la dureza Vickers del material.

Es importante encapsular las muestras para que la posición de las mismas sea fija y no se produzcan movimientos en el momento de la incisión. El proceso de encapsulado es el descrito anteriormente (en el punto 2.I).



Figura 2.14: Microdurómetro Mitutoyo.

3. Elaboración y caracterización.

❖ Elaboración y preparación para el sistema Ni-Mn-Sb.

La aleación que se va a utilizar en este proyecto ha sido elaborada en el Laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra.

Primero vamos a obtener la aleación mediante la fusión de los elementos puros. La composición deseada es un 50% de Níquel, un 37% de Manganeso y un 13% de Antimonio. Para calcular la masa de cada elemento basta con multiplicar el porcentaje anterior de cada elemento por su correspondiente masa molecular. De Níquel se corta una muestra de entre 4 y 6 gramos para que la pastilla fabricada no sea muy grande. Se corta con una sierra refrigerada con aceite (“Buehler isomet low speed saw”) la cual posee un filo de diamante, ya que el Níquel es el material más difícil de cortar.



Figura 3.1: Al fondo, la sierra refrigerada con aceite y en primer plano la sierra refrigerada con agua.

Se toma una cantidad de Níquel y luego las cantidades de Manganeso y Antimonio irán en función de ésta. Cada material se debe lijar con las lijas adecuadas según la dureza precisada en cada caso y luego limpiarlas con acetona, así se evita suciedad y óxido en la superficie.

Datos de cada material en la tabla 3.2:

Elemento	Cálculo	Proporción	Medida
Ni	$0,50 \times 58,71 = 29,355 \text{ g}$	5,3064 g	5,3064 g
Mn	$0,37 \times 54,94 = 20,3273 \text{ g}$	3,6745 g	3,6832 g
Sb	$0,13 \times 121,76 = 15,8288 \text{ g}$	2,8613 g	2,8682 g

Tabla 3.2: Datos de las masas teóricas y reales de la aleación.

Masa molecular de cada elemento:

Ni \rightarrow 58,71 g/mol

Mn \rightarrow 54,94 g/mol

Sb \rightarrow 121,76 g/mol

Estos elementos puros se funden en el horno de arco (cuyo funcionamiento ya hemos explicado en el punto 2.II) para formar nuestra muestra con forma de pastilla.

Se realiza todo el proceso ya comentado anteriormente para que con las continuas fusiones la muestra vaya tomando forma de pastilla y quede lo más homogénea posible. Para obtener esta forma de pastilla ha sido necesario realizar 5 fundiciones pero después se ha repetido el proceso otras 3 veces para que la muestra quede totalmente homogeneizada. El óxido y las impurezas se sitúan en la superficie cuando la muestra está licuada (en la fusión) debida a la tensión superficial quedando exactamente en el mismo punto cuando se enfría, por lo que hay que procurar lijar la muestra cada vez que se realiza una fusión.

❖ Tratamientos térmicos.

El enfriamiento que sufre el material en el horno de arco no es excesivamente bueno porque no es homogéneo y además es direccional. Se sabe que la composición en todos estos sistemas (FSMA) es muy importante por lo que interesa conseguir una gran homogeneidad en todo nuestro material. Para ello se somete al material a una serie de tratamientos térmicos de alta temperatura. También interesa hacer estos tratamientos térmicos para modificar el grado de orden atómico de la muestra, ya que éste influirá en las temperaturas de transformación a lo largo de todo nuestro estudio.

Para la realización de estos tratamientos térmicos se utiliza el horno vertical de temple en atmósfera controlada que ya hemos explicado como funciona (en el punto 2.III).

Se realizan únicamente los dos tratamientos térmicos de alta temperatura que se explican a continuación.

- Homogeneizado: La temperatura de homogeneizado en todos los casos ha sido de 800°C y el tiempo de tratamiento dos horas en el interior del horno. Transcurridas 2 horas se deja que la muestra se enfríe lentamente. Debido a las altas temperaturas alcanzadas en el interior la muestra tiene una capa de óxido en la superficie que se puede eliminar con un simple lijado.
- Templado: Para estudiar la influencia de los tratamientos térmicos se han realizado recocidos a diferentes temperaturas, desde 400°C hasta 900°C seguidos de templado en agua a 0°C. Lo que se pretende analizar es ver si varía el orden de la muestra según el tratamiento térmico que haya sufrido y por tanto ver si afecta a la transformación martensítica. Los tiempos que duran los procesos son de una hora.

En este caso el modo de terminar es diferente ya que antes de que llegue al tiempo establecido se debe colocar debajo del tubo de cuarzo un recipiente con agua a 0°C, quitar la presilla y la tapa inferior del tubo de cuarzo e inmediatamente después se debe tirar del pasador metálico, con lo que se consigue que el alambre con la muestra que estaba sujeto a él caiga lo más rápidamente al agua y se enfríe muy rápidamente. Es la parte fundamental del templado porque para que se realice lo mejor posible es necesario que el enfriamiento sea rápido.

En el homogeneizado se calienta la muestra con lo que se desordena la muestra pero el enfriamiento en ese caso se realiza lentamente, con lo que la estructura de la muestra se vuelve a ordenar.

Con el recocido se consigue desordenar la estructura de la muestra que en un principio estaba ordenada y con el enfriamiento rápido se consigue que esa nueva estructura ahora desordenada se mantenga.

3.I. Microanálisis.

Lo primero que se va a hacer es comprobar el estado de la muestra después de la elaboración. Los resultados obtenidos son pertenecientes a una muestra que ha sufrido un templado desde 800°C.

Este estudio analiza los porcentajes de cada elemento, los cuales sirven para comprobar si en los procesos realizados hasta el momento se ha conservado el porcentaje deseado o si por el contrario se ha perdido parte de material. Si ocurre esto último se deberá rectificar y modificar de nuevo la pastilla para realizar los análisis con el porcentaje inicial.

El estudio se ha realizado sobre 5 zonas diferentes dentro de la misma muestra por lo que tenemos cinco porcentajes que deberían coincidir con el inicial que se había pretendido conseguir (50% de Níquel, 37% de Manganeso y 13% de Antimonio).

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.3:

	Ni (atomic %)	Mn (atomic %)	Sb (atomic %)
Zona 1	49,07	36,50	14,43
Zona 2	49,17	36,84	13,99
Zona 3	49,30	36,80	13,90
Zona 4	49,38	36,58	14,03
Zona 5	49,10	36,56	14,34
Promedio	49,2 ± 0,2	36,7 ± 0,1	14,1 ± 0,2

Tabla 3.3: Datos de los porcentajes de cada elemento.

Se ve en el promedio final de las cinco zonas que el porcentaje es muy similar al que se pretendía conseguir por lo que el resultado es adecuado para el estudio, hay una cierta dispersión en cuanto al valor exacto esperado pero al ser unas diferencias tan pequeñas (no mayor de un 1% en cada elemento) se puede asegurar que la muestra obtenida es altamente homogénea. Sabiendo que no se ha perdido material se puede comenzar con los estudios y análisis sobre la pieza.

3.II. Análisis microestructural mediante microscopio electrónico de barrido.

Mediante este estudio se pretende comprobar el estado microestructural de la muestra después de los tratamientos térmicos.

En la primera micrografía de la figura 3.4 se aprecia que la superficie es bastante lisa y no presenta defectos (poros o grietas) a simple vista. Se ve también que hay únicamente una sola fase y por último el tamaño de grano no se logra apreciar.

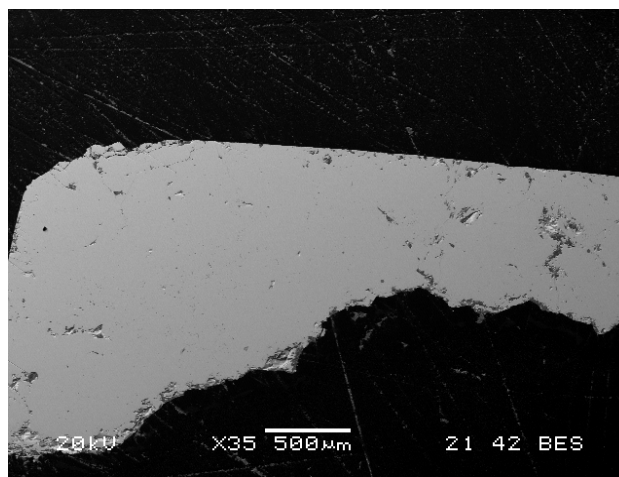


Figura 3.4: Micrografía tomada a 35 aumentos.

En este segundo caso se tiene una micrografía de la figura 3.5 que ha sido tomada con mayores aumentos y se ve que la superficie sigue formada por una sola fase por lo que podemos deducir que la muestra ha quedado totalmente homogénea tras su elaboración. Se puede observar algún que otro poro a lo largo de la superficie y el tamaño de grano sigue sin poder apreciarse.

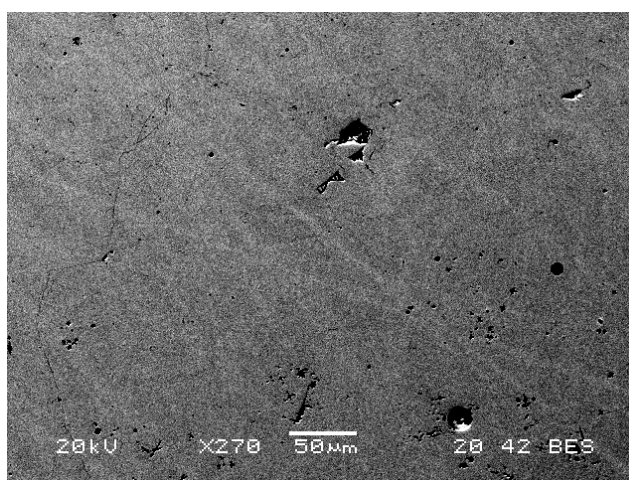


Figura 3.5: Micrografía tomada a 270 aumentos.

Esta última micrografía de la figura 3.6 esta tomada con mayores aumentos y en ella se puede ver como la muestra sigue presentando algún defecto (poros que ya habían aparecido en la anterior y en esta actual se llega a apreciar alguna fractura o grieta) que a menores aumentos no se llegaban a apreciar con claridad.

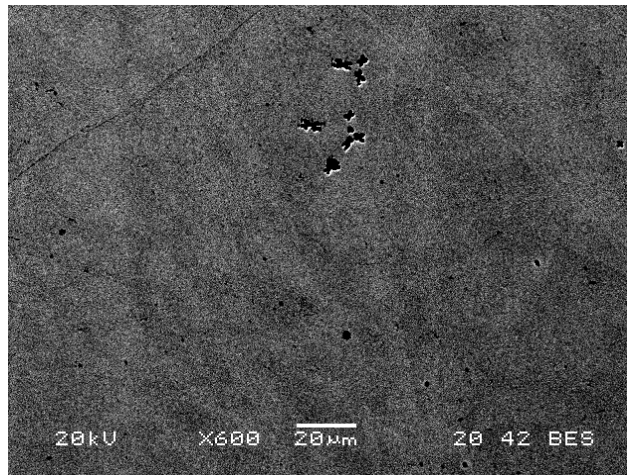


Figura 3.6: Micrografía tomada a 600 aumentos.

Cabe comentar que todas estas micrografías han sido tomadas a temperatura ambiente, que es en la zona donde trabaja el microscopio electrónico de barrido.

3.III. Microscopía óptica.

En este apartado se va a realizar un análisis en el microscopio óptico donde el objetivo será obtener nuevas imágenes para completar el análisis de la superficie y la microestructura de la muestra. Este análisis se realiza sobre una muestra que ha sufrido un templado desde 900°C.

Primero se va a estudiar la microestructura de la muestra a temperatura ambiente y variando progresivamente los aumentos.

En las micrografías de las figuras 3.7 y 3.8 se pueden ver las grietas y fracturas que tiene la muestra. Se observa como hay únicamente una fase por lo que la muestra es homogénea y el tamaño de grano no es posible apreciarlo.

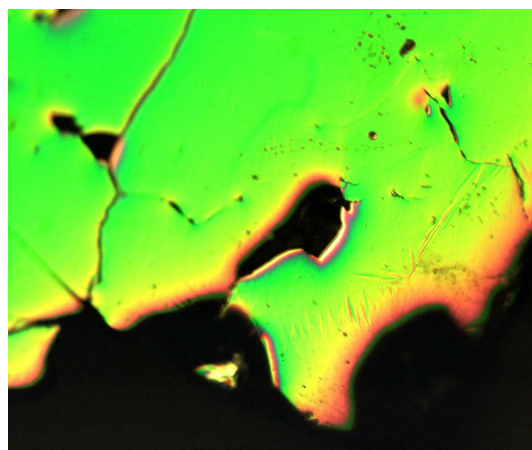
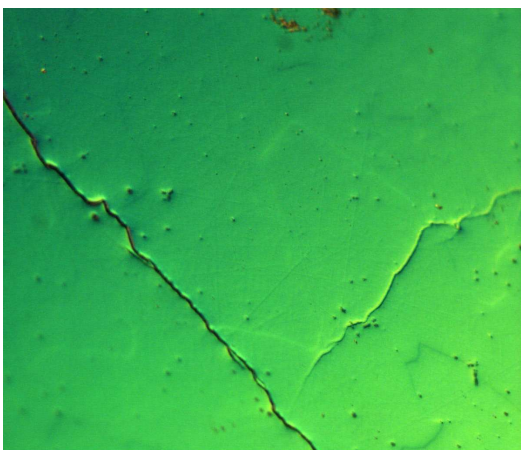


Figura 3.7 y 3.8: Micrografías tomadas a 100 aumentos y a temperatura ambiente.

En las micrografías de las figuras 3.9 y 3.10 se aprecia con mucha claridad las variantes correspondientes a la transformación de fase austenita-martensita. Por tanto esta claro que en esta muestra la transformación de fase ocurre en torno a temperatura ambiente. A esa

temperatura la muestra se encuentra en fase austenita pero está comenzando ligeramente a transformarse en martensita. Por eso la mayoría de superficie esta lisa pero se empieza a ver un relieve martensítico formado por variantes que indican ese principio de transformación. Se sigue viendo que únicamente hay presente una fase y el tamaño de grano no se llega a observar.

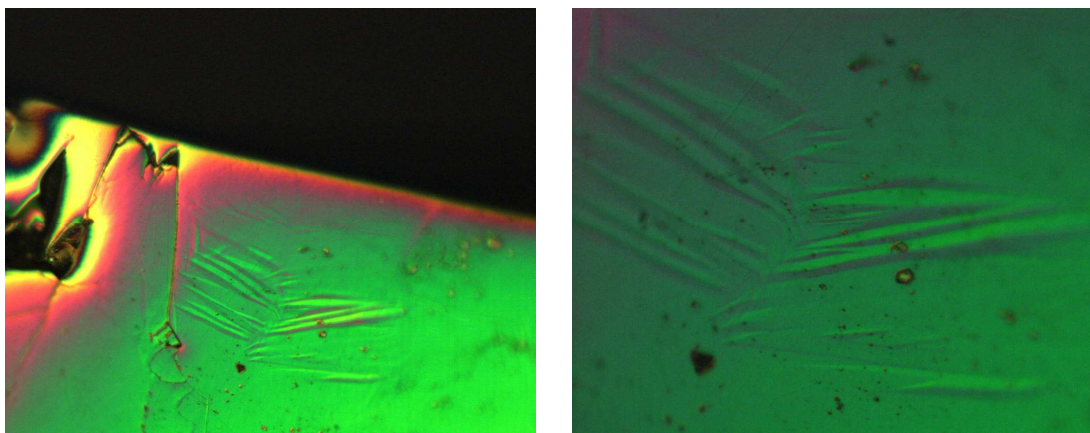


Figura 3.9 y 3.10: Micrografías tomadas a 200 aumentos y a temperatura ambiente.

Tras obtener estas micrografías a temperatura ambiente ahora se va a proceder a analizar la muestra en función de la temperatura para ver si es posible observar la transformación martensítica.

El análisis va a estar compuesto por un ciclo, primero comienza a temperatura ambiente (superficie prácticamente lisa) hasta terminar en una temperatura muy baja (la mínima temperatura que se puede alcanzar con el equipo es en torno a -100°C), donde la superficie tendrá muchas variantes como consecuencia del cambio de fase (de austenita a martensita). En la segunda parte del ciclo se calienta la muestra desde la mínima temperatura que se haya alcanzado hasta la temperatura ambiente para ver como vuelve a la posición original eliminándose esas variantes previamente originadas.

El proceso completo se observa en la secuencia mostrada desde la figura 3.11 hasta la figura 3.17. Se ve que en la primera micrografía de la figura 3.11 correspondiente a la temperatura ambiente, la superficie está completamente lisa por lo que se encuentra totalmente formada la fase austenita. Conforme comienza el enfriamiento de la muestra en la figura 3.12 se empiezan a formar las variantes de martensita. De aquí se puede obtener el valor de temperatura donde comienza el cambio de fase (M_s). Como se ve, para esta muestra $M_s=5^{\circ}\text{C}$. A medida que se vayan alcanzando temperaturas más bajas irán apareciendo en la superficie cada vez más variantes, tal y como se observa en la figura 3.13. Se aprecia que la superficie de la muestra esta formada por una estructura de placas donde los límites se pueden apreciar claramente en la micrografía de la figura 3.14 y en cada una de ellas las variantes tienen una orientación distinta. Se observa que cuando se alcanza una temperatura de -20°C , en la figura 3.14, toda la superficie de la muestra está completamente llena de variantes, por lo que se puede asegurar que el proceso de transformación martensítica ha acabado. En esta imagen ya se ha alcanzado totalmente la fase martensita y ya no aparecerán más variantes. En este punto es posible obtener el valor de temperatura donde finaliza el cambio de fase (M_f). Como se ve, para esta muestra $M_f=-20^{\circ}\text{C}$. A partir de este punto comienza el calentamiento de la muestra con lo que irán

desapareciendo poco a poco las variantes como se aprecia en la figura 3.15. En este punto tiene lugar el comienzo de la fase austenita (A_s). Como se ve, para esta muestra $A_s = -0,3^\circ\text{C}$. En la micrografía de la figura 3.16 se ve que casi todas las variantes han desaparecido por lo que el cambio de fase desde martensita a austenita prácticamente ha llegado a su fin. Ya en la última micrografía de la figura 3.17 que obtenemos se observa que la superficie es similar a la inicial y por tanto ya se trata de nuevo de la temperatura ambiente donde la muestra esta totalmente en fase austenita. El cambio de fase ha terminado por lo que en este punto podemos obtener el valor de la temperatura donde toda la muestra es austenita (A_f). Para esta muestra $A_f = 28,6^\circ\text{C}$.

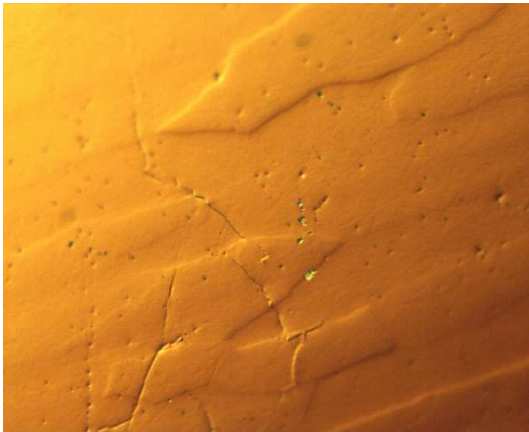


Figura 3.11: Micrografía tomada a 25°C y 100 aumentos

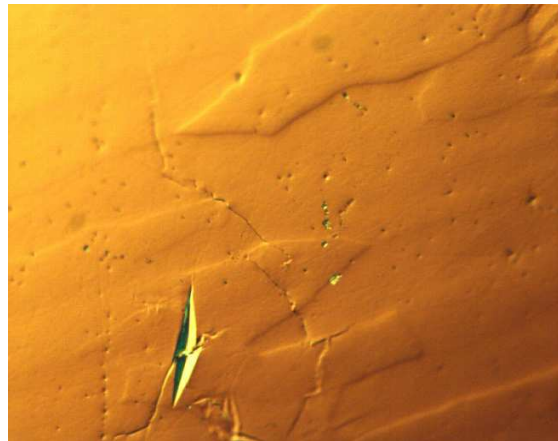


Figura 3.12: Micrografía tomada a 5°C y 100 aumentos

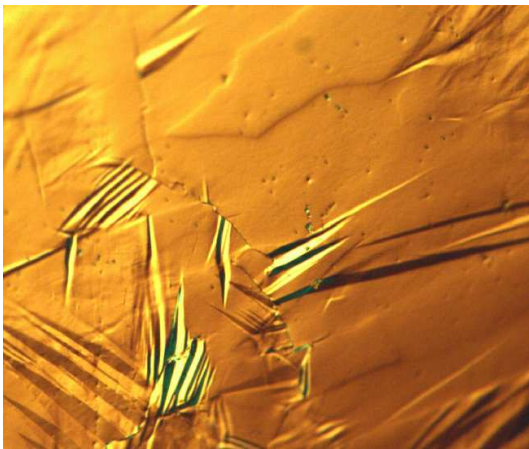


Figura 3.13: Micrografía tomada a $1,9^\circ\text{C}$ y 100 aumentos

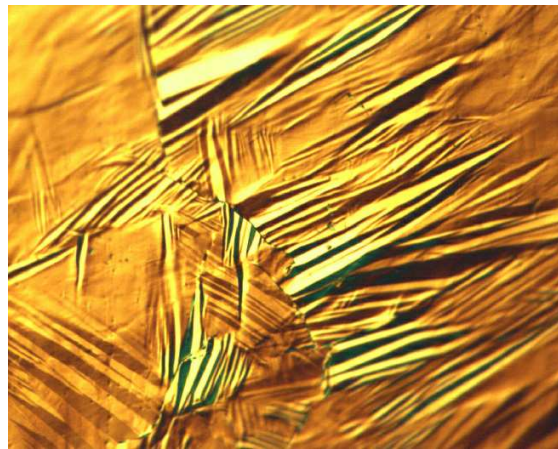


Figura 3.14: Micrografía tomada a -20°C y 100 aumentos.

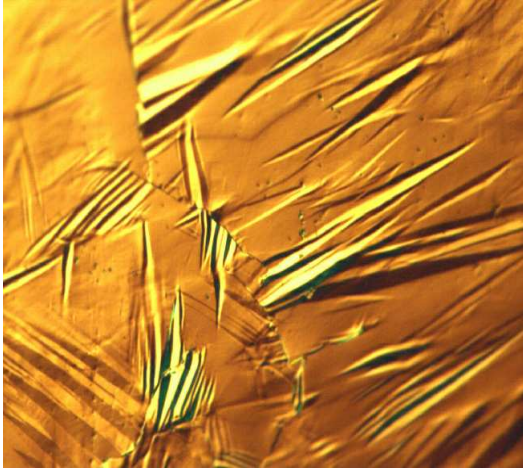


Figura 3.15: Micrografía tomada a $-0,3^{\circ}\text{C}$ y 100 aumentos.

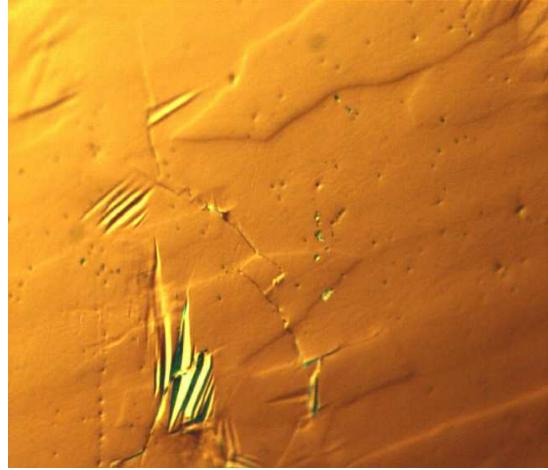


Figura 3.16: Micrografía tomada a $14,7^{\circ}\text{C}$ y 100 aumentos.

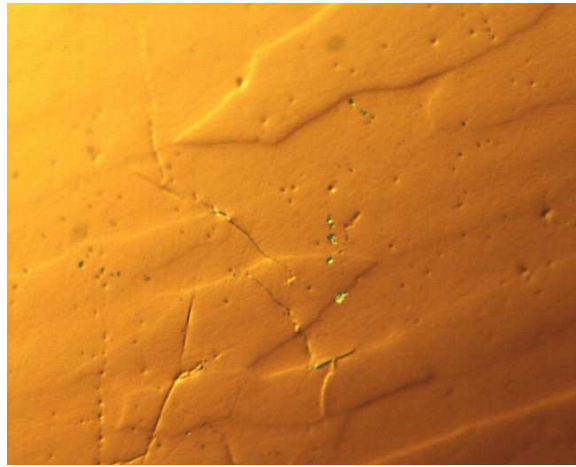


Figura 3.17: Micrografía tomada a $28,6^{\circ}\text{C}$ y 100 aumentos.

Mediante este estudio de la muestra con la variación de temperatura se visualiza la transformación martensítica.

3.IV. Ataque químico.

Para resaltar la estructura de la superficie de la muestra se va a proceder a atacar ésta mediante una solución ácida.

Este ataque se hace con una solución llamada Marble (ver figura 3.18), la cual tiene una composición de 20 g. de CuSO_4 , 100 ml. de H_2O y 100 ml. de HCl . Se mezclan los tres materiales en un recipiente cerrado para evitar que se evapore cuando no se esté usando la solución. Hay que tener mucho cuidado con la mezcla porque se manejan ácidos (HCl) y por eso hay que protegerse adecuadamente con gafas, mascarilla, guantes y bata para no tener ningún tipo de problema. Primero se vierte el agua en el recipiente y sobre ésta se vierte el ácido, nunca al revés porque podría saltar el ácido sobre nosotros. Después de haber mezclado estos dos materiales se introduce la masa de CuSO_4 en el recipiente con lo que la solución adquiere un llamativo color verde. Ahora se ataca la muestra y para ello se introduce en la

solución con unas pinzas de plástico (ya que el metal también se ve atacado por la solución) durante unos 5 segundos y cuando se la saca de la solución se introduce en un recipiente con agua destilada para parar el ataque. A continuación se seca la muestra con papel y se coloca en la placa del microscopio óptico. El proceso se repetirá varias veces con el objetivo de alcanzar el contraste óptimo en la superficie. El hecho de que se busque el contraste óptimo es porque lo primero que atacará será las juntas de grano y las zonas más débiles de la muestra como pueden ser las grietas, por lo que el relieve quedará más detallado y visible. En las fotos tomadas con el microscopio óptico se va a intentar diferenciar las distintas zonas que se presentan en la muestra así como el tamaño de grano e incluso obtener una medida aproximada de ellos.



Figura 3.18: Solución Marble (color verde llamativo) rodeado de los productos que son necesarios para su obtención. Agua en el recipiente blanco, HCl en el recipiente marrón y CuSO₄ (color azul) en el recipiente abierto.

En la figura 3.19 se ve que aplicando una vez el ataque químico se ve que las grietas de la muestra ha sido la zona más afectada y se pueden ver más detalladamente que antes. La superficie también ha sido atacada ya que se aprecian más las rayas que tiene la muestra, mientras que sin el ataque prácticamente no se veían. En la figura 3.20 las variantes se pueden ver mejor ya que el contraste es mayor que sin el ataque.

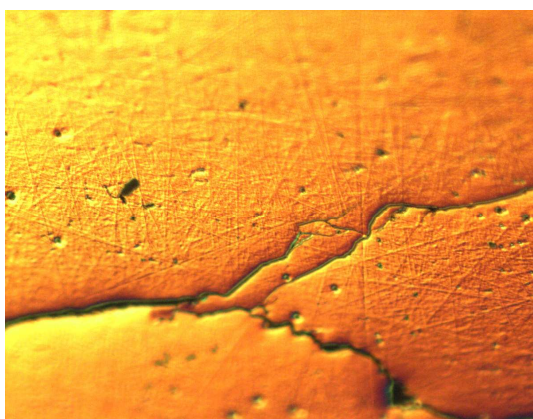


Figura 3.19: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 200 aumentos y un tiempo de ataque de 5 segundos.

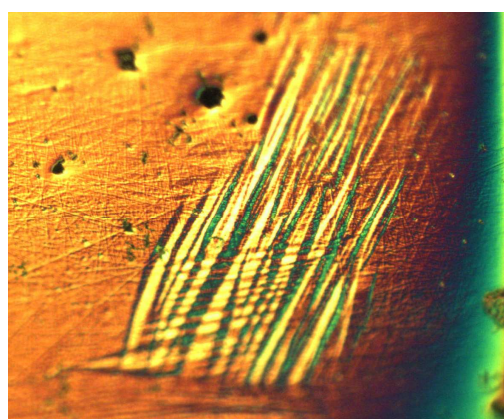


Figura 3.20: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 200 aumentos y un tiempo de ataque de 5 segundos.

En la figura 3.21 se ha atacado por segunda vez la muestra con el ácido para ver si se lograba ver algo más que en la primera vez y en el caso de las grietas se aprecia que han vuelto a ser atacadas, viéndose mejor con cada ataque, aunque el resultado no cambia mucho respecto al primer caso. En la figura 3.22 las variantes se aprecian muy bien porque el contraste es cada vez mucho mayor respecto al resto de la superficie.

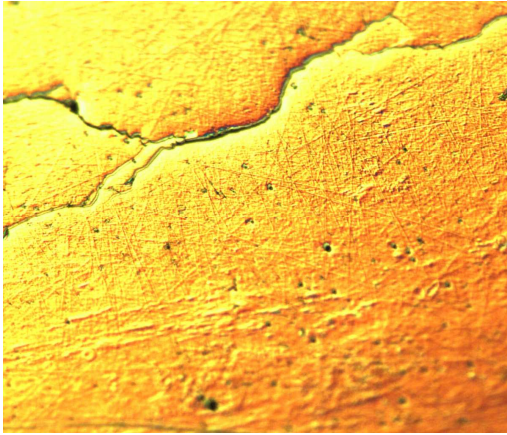


Figura 3.21: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 100 aumentos y un tiempo de ataque de 10 segundos.

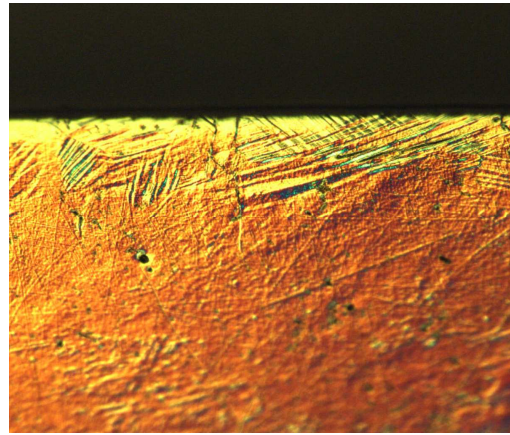


Figura 3.22: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 200 aumentos y un tiempo de ataque de 10 segundos.

En la figura 3.23 se ha vuelto a tratar la muestra con el ácido por tercera vez y se aprecia que la superficie cada vez sufre más estos ataques y las rayas de la superficie siguen siendo cada vez más notables. En la figura 3.24 de nuevo las variantes se aprecian con mucha claridad.

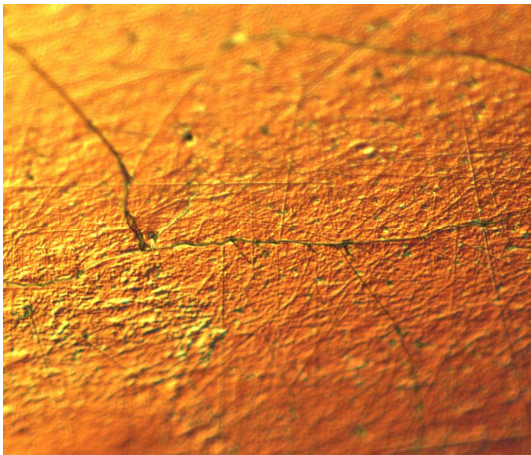


Figura 3.23: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 200 aumentos y un tiempo de ataque de 15 segundos.

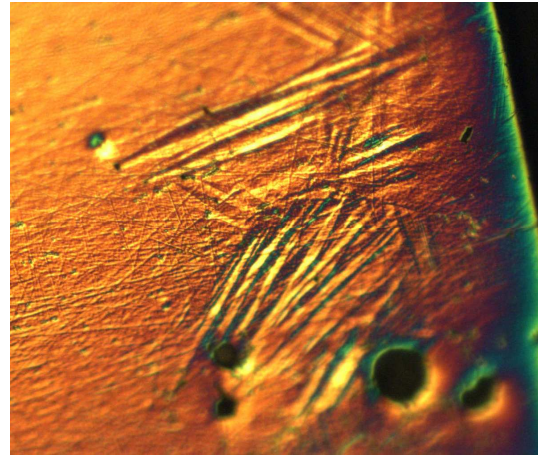


Figura 3.24: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 200 aumentos y un tiempo de ataque de 15 segundos.

Posteriores ataques muestran los mismos detalles pero más remarcados como bien se puede observar en las figuras 3.25 y 3.26.

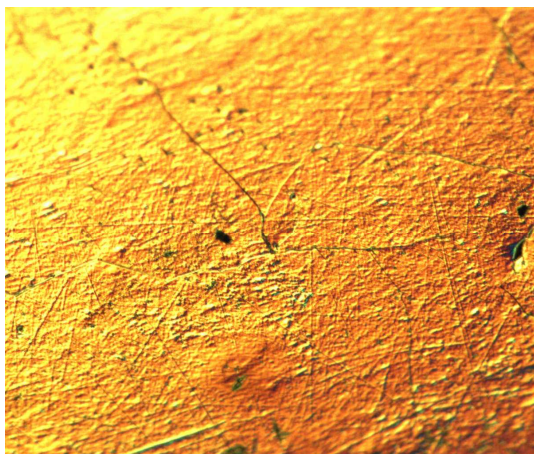


Figura 3.25: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 50 aumentos y un tiempo de ataque de 20 segundos.

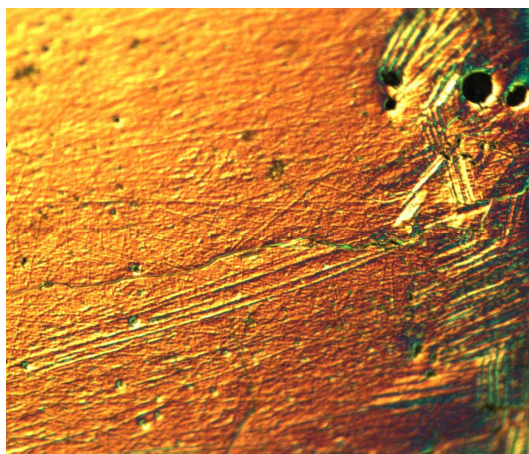


Figura 3.26: Micrografía tomada a temperatura ambiente, 100 aumentos y un tiempo de ataque de 20 segundos.

En resumen, la pieza es frágil porque se observan varias fracturas o grietas a lo largo de toda la superficie. También se ven claramente las variantes de transformación, mejor con cada ataque de ácido.

Sin embargo el ataque con el ácido no ha sido muy útil a la hora de resaltar la junta de grano.

3.V. Difracción Rayos-X.

Se realizan dos estudios diferentes mediante este sistema para tratar de saber cual es la estructura que se presenta en nuestro material. Los análisis con este equipo se realizan a temperatura ambiente, donde se sabe que la muestra se encuentra en fase austenita ya que así lo demuestran los resultados previamente obtenidos con el microscopio óptico. Se realizan estos dos tratamientos térmicos diferentes para tratar de ver diferencias entre ambos casos puesto que uno termina con un enfriamiento lento y otro con un enfriamiento rápido y esto podría hacer que el grado de orden fuera distinto.

3.V.1. Recocido a 500°C.

Se va a utilizar el difractómetro de Rayos-X con una muestra cuyos polvos (obtenidos con el mortero de Agata) han sido homogeneizados a 500°C.

Para ello lo primero que se debe que hacer es envolver el polvo en papel de aluminio para poder fijarlo al cable Kanthal e introducirlo en el horno vertical. Teniendo ya el polvo en el interior del horno el proceso para su correcta preparación es similar a todos los casos anteriores en los que hemos hecho uso de este aparato. En este primer caso mantendremos el polvo a 500°C durante una hora. La temperatura a la cual se realiza este tratamiento térmico es 500°C porque el punto de fusión del papel de aluminio es en torno a 650°C y no queríamos correr excesivos riesgos de que se fundiera el papel.

Tras el tratamiento térmico aplicado se saca la muestra envuelta y se introduce en el equipo preparándolo previamente en el soporte para que no se caiga nada. Se programa el equipo para

que realice un análisis de 7 horas, en las cuales la muestra girará cada vez $0,02^\circ$, empezando desde 20° y acabando en 90° . En cada punto permanecerá 7 segundos tomando datos y a continuación vuelve a realizar el giro. A este tiempo lo llamamos tiempo de adquisición.

Con los tratamientos térmicos lo que se busca es eliminar y evitar las deformaciones que habrá sufrido la muestra al machacar los distintos trozos, por tanto es de esperar que se hayan eliminado tensiones y defectos de la muestra.

Dados los ángulos donde se producen los picos de reflexión en la figura 3.27 se puede asegurar que la muestra esta principalmente en fase austenita y presenta una estructura cúbica $L2_1$ de parámetro de red 5,978 Å. Hay una única reflexión (ver flecha en la figura 3.27) en la que aparecen algunos picos más pequeños a su alrededor. Probablemente esto se pueda deber a que a la temperatura a la que estamos realizando el estudio de la muestra haya parte de la misma que este en fase martensita pero la mayor parte de la muestra se encuentra en fase austenita.

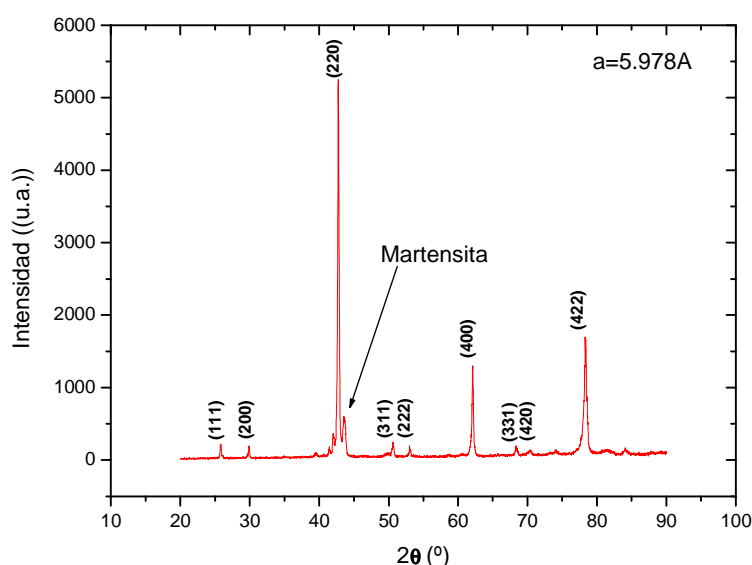


Figura 3.27: Difractograma correspondiente a un recocido a 500°C .

3.V.2. Templado desde 550°C .

A continuación se realiza un templado desde 550°C durante media hora y se vuelve a analizar en el difractómetro de Rayos-X. El objetivo es ver si el tratamiento térmico afecta a la estructura de la muestra. De nuevo el polvo se enrolla en papel de aluminio y se coloca con ayuda del cable Kanthal en el interior del horno vertical.

Cuando el tratamiento térmico finalice se deja secar sobre un folio durante aproximadamente dos horas ya que al haberse puesto en contacto con agua el polvo ha quedado mojado y en forma de grumos bastante gordos, por tanto es necesario dejar que vuelva a quedar seco. De nuevo la programación del equipo va a ser exactamente igual (con los mismos tiempos y ángulos) al utilizado en el apartado anterior.

Se observa en la figura 3.28 que los picos tienen lugar exactamente en los mismos ángulos que en el caso anterior correspondiente al recocido a 500°C , por tanto la muestra se encuentra en

fase austenita y posee una estructura $L2_1$, siendo el parámetro de red 5,978 Å. Esto quiere decir que el tipo de estructura no ha cambiado con el tratamiento térmico. La reflexión del pico (111) está asociada al orden $L2_1$ y nos indica el grado de orden. Ahora se aprecia que el problema que había anteriormente en relación a los picos en los planos atómicos (220) ya ha desaparecido. Al haber realizado un templado sobre la muestra el ordenamiento ha mejorado y por tanto la parte de martensita que aparecía en el caso anterior ya no aparece, con lo que ahora sí se puede asegurar que toda la muestra se encuentra en fase austenita.

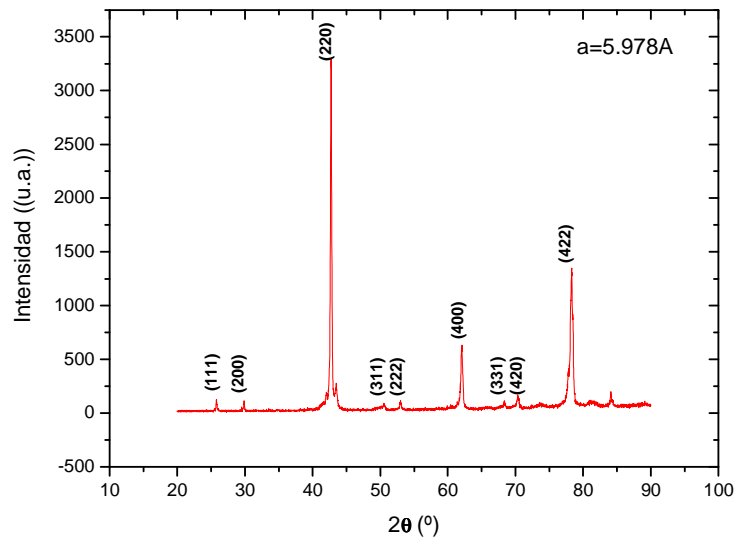


Figura 3.28: Difractograma correspondiente a un templado desde 550°C.

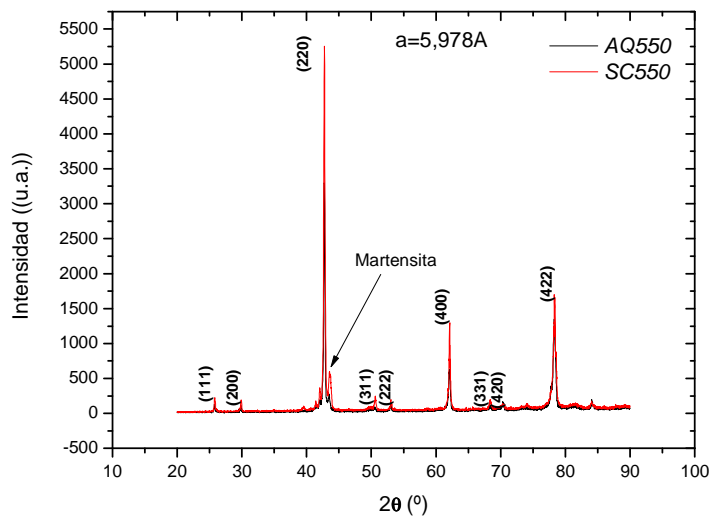


Figura 3.29: Comparación entre los difractogramas correspondiente a un recocido a 500°C y a un templado desde 550°C.

En la figura 3.29 se representan los difractogramas correspondientes a los dos últimos apartados. Viendo la comparación entre ambos difractogramas queda claro que la estructura es independiente del tratamiento térmico que sufra ya que en ambos casos los picos de reflexión se producen exactamente en los mismos ángulos. En cuanto al nivel de ordenamiento hay que comentar que cuanto más bajo sean los picos de la reflexión (111) menos ordenada estará la

muestra. El difractograma correspondiente al recocido a 500°C nos marca la pauta del polvo en su estado ordenado y por tanto los picos del templado desde 550°C deben tener menos altura ya que mediante este tratamiento térmico la muestra se desordena. Se observa que ese es el comportamiento que tiene lugar en ambos casos

4. Resultados experimentales.

4.1. Medidas calorimétricas.

En este apartado se ha estudiado el comportamiento de la aleación para diferentes temperaturas de temple.

Inicialmente se realizan tratamientos térmicos de homogeneizado con enfriamiento lento para tratar de que el material sea homogéneo por todo el volumen, ya que al llegar al estado líquido en las continuas fusiones llevadas a cabo en el horno de arco esta suficientemente homogeneizada pero se va a realizar estos procesos para asegurarse de que el estado inicial de la muestra es el mejor posible.

Antes de ver los termogramas de los diferentes tratamientos térmicos se va a explicar cuales deben ser los pasos para analizar correctamente los mismos. Para ello nos ayudamos de la figura 4.1, que se trata del termograma correspondiente al primer tratamiento llevado a cabo sobre la muestra, el templado desde 900°C.

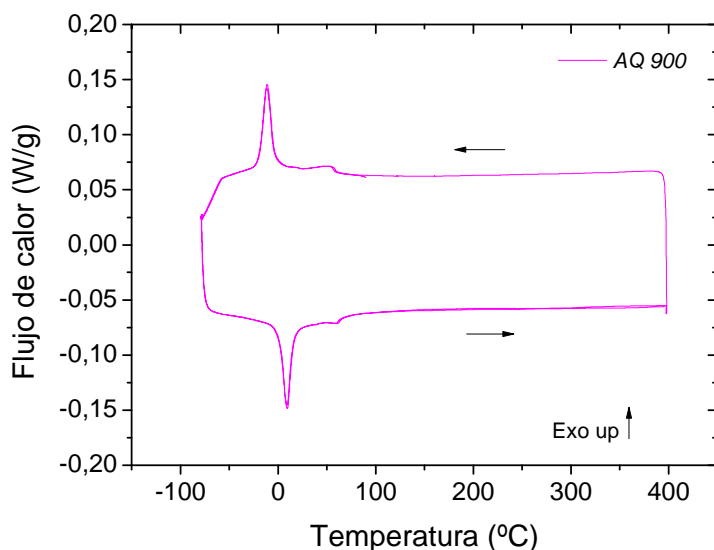


Figura 4.1: Termogramas correspondiente al templado desde 900°C.

Como se ve en la figura 4.1, si se comienza en el ciclo de enfriamiento, primero tiene lugar la transformación magnética desde la fase austenita paramagnética hasta la fase austenita ferromagnética, donde se produce un codo en el cual el flujo de calor aumenta. Se continúa con el enfriamiento y se produce la transformación de fase desde austenita ferromagnética hasta martensita paramagnética, que viene representado por un pico en el cual el valor del flujo de calor aumenta de forma brusca. En el ciclo de calentamiento tiene lugar el mismo comportamiento pero en sentido contrario. Se comienza a calentar y se produce la transformación de fase desde martensita paramagnética hasta austenita ferromagnética, donde la representación vuelve a ser un pico donde el valor del flujo de calor disminuye de forma brusca.

Se sigue calentando la muestra y se produce la transformación magnética desde austenita ferromagnética hasta austenita paramagnética, donde tiene lugar un codo en el cual hay un aumento en el flujo de calor.

Se han realizado diferentes tratamientos térmicos correspondientes a templados desde diferentes temperaturas. Estos tratamientos van desde 400°C hasta 900°C. En todos los casos se han obtenido los termogramas en un intervalo de temperaturas que va desde -80°C hasta 400°C. Se ve que en todos los casos se aprecian con mucha claridad el pico de transformación martensítica, el punto de inicio y final de este pico de transformación de fase y la temperatura de Curie (transformación magnética). Otros datos como la entalpía de transformación se deben obtener a partir del área del pico de transformación martensítica.

En la figura 4.2 se ven todos los termogramas superpuestos para poder ver el comportamiento con los diferentes tratamientos térmicos aplicados.

A simple vista se puede apreciar que no hay grandes variaciones entre los diferentes casos analizados, las variaciones con diferente tratamiento térmico son muy pequeñas. Todos los picos de transformación martensítica ocurren prácticamente en el mismo punto (con una diferencia máxima entre ellos de unos 10°C) así como todos los codos pertenecientes a la temperatura de Curie (con una diferencia máxima entre ellos de unos 6°C).

A pesar de que no hay grandes diferencias en cuanto al desplazamiento hacia los lados de los picos de transformación martensítica, se aprecia que adoptan diferentes formas y esto se debe a que la anchura de estos picos varía en los diferentes casos.

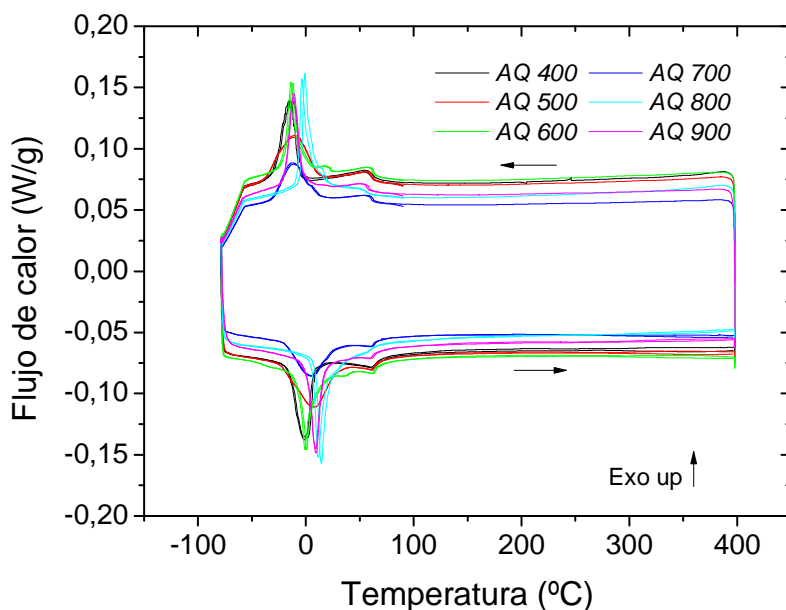


Figura 4.2: Superposición de todos los termogramas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos aplicados sobre la muestra.

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestra una ampliación de la región correspondiente a la transformación martensítica tanto en el calentamiento como en el enfriamiento.

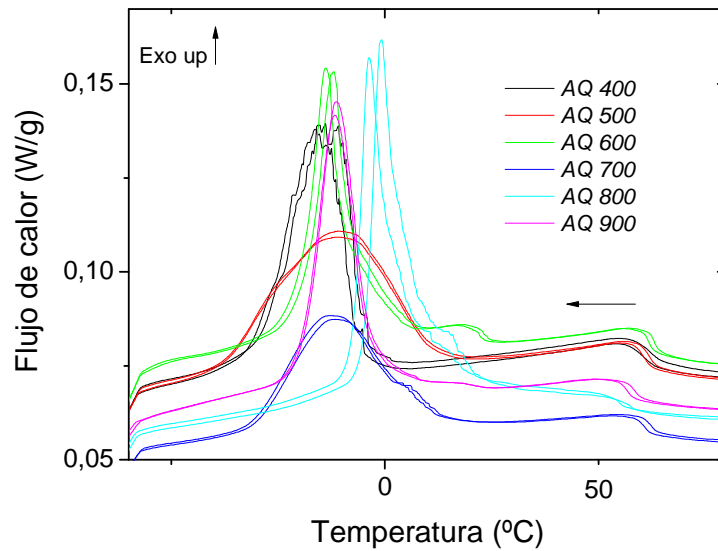


Figura 4.3: Ampliación de la parte superior de los termogramas para apreciar con más claridad el pico de transformación martensítica (transformación de fase) y el pico de la temperatura de Curie (transformación magnética).

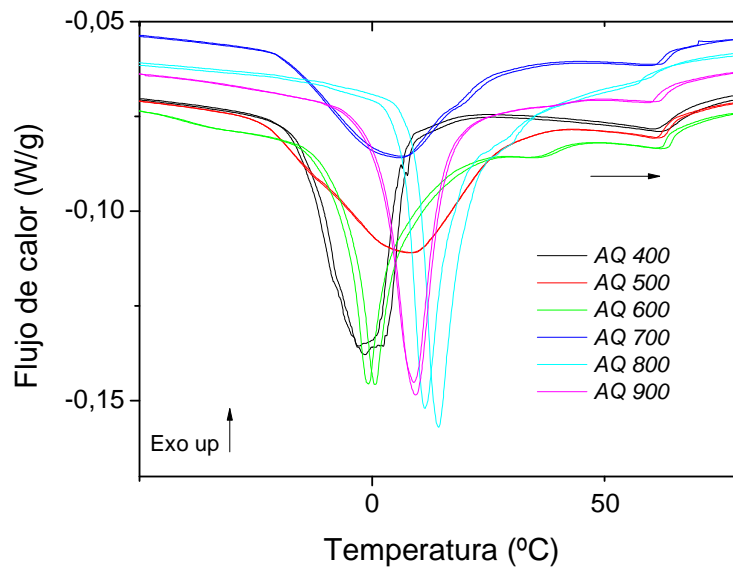


Figura 4.4: Ampliación de la parte inferior de los termogramas para apreciar con más claridad el pico de transformación martensítica (transformación de fase) y el pico de la temperatura de Curie (transformación magnética).

El hecho de que los termogramas sean tan similares entre sí quiere decir que el tratamiento térmico no afecta a la temperatura a la que se produce la transformación martensítica ni la transformación magnética. Puede haber dos opciones para explicar este comportamiento:

- Que se produzca una variación muy pequeña del orden.
- Que haya variaciones de orden apreciables pero que no afecten a la temperatura de transformación martensítica ni a la transformación magnética.

Para analizar el grado de desorden tras el templado se mide en el calorímetro a temperatura por encima de 200°C, donde se esperaría un posible proceso de re-ordenamiento atómico. Este re-ordenamiento debería verse en forma de pico exotérmico ya que es un proceso en el cual se libera calor.

Para ver si es posible observar el pico exotérmico de orden se han realizado tres tratamientos térmicos diferentes y posteriormente analizados con el calorímetro DSC. Uno ha sido un templado desde 800°C, otro un templado desde 900°C (ambos han sido analizados en el DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min), y el último un templado desde 900°C pero en este caso la velocidad de calentamiento en el DSC será de 1°C/min.

Los termogramas correspondientes a los dos primeros tratamientos térmicos se muestran en las figuras 4.5 y 4.6:

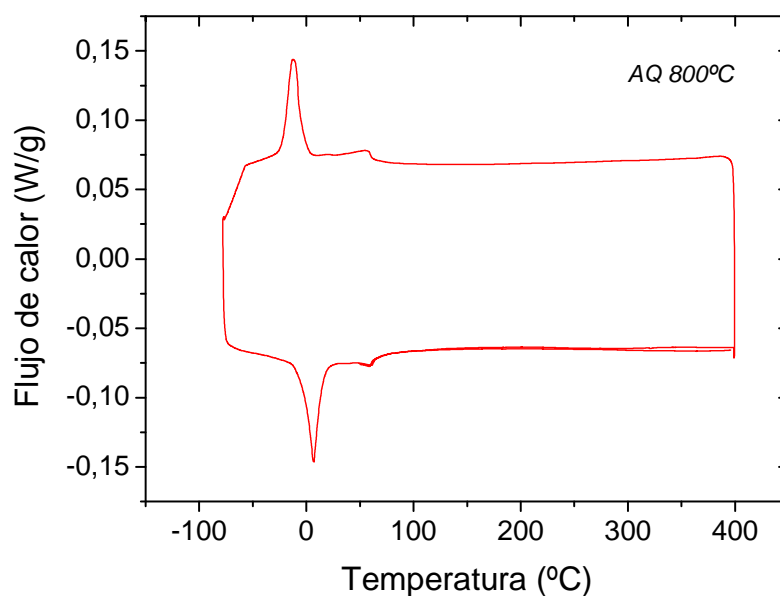


Figura 4.5: Termograma correspondiente a un templado desde 800°C y velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

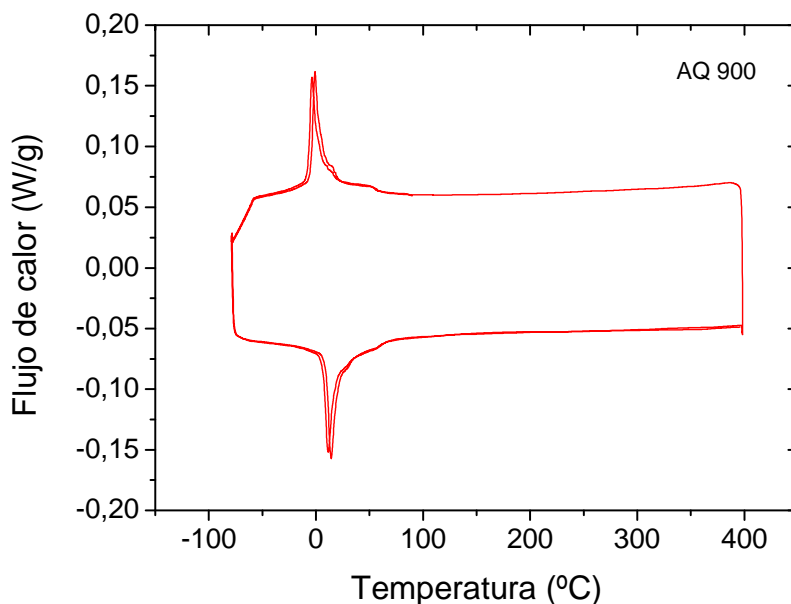


Figura 4.6: Termograma correspondiente a un templado desde 900°C y velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

Como se puede apreciar en ambos termogramas no se produce el pico exotérmico de orden tras haber realizado los tratamientos térmicos comentados. Si tuviera lugar este pico de ordenamiento debería producirse después de la temperatura de Curie o transformación magnética en el ciclo de calentamiento, pero en ese punto se ve que el comportamiento es una línea completamente horizontal.

En la figura 4.7 se ve que para que se produzca el ordenamiento de una muestra la rampa de calentamiento que se aplica, en este caso mediante el calorímetro DSC, debe cortar a la zona correspondiente al orden. En caso contrario la muestra quedará siempre fuera de esta zona y no se producirá el ordenamiento. Para ello hay que tener en cuenta que se trata de una relación entre temperatura y tiempo, que son los dos ejes presentes en la gráfica.

Según sea la relación entre estos dos factores la rampa de calentamiento tendrá una determinada pendiente como se aprecia en la figura 4.7, donde se han representado las rectas correspondientes a dos valores. Cuanto más rápido sea el calentamiento que se aplica sobre la muestra, la recta tendrá mayor pendiente y puede ocurrir que esta recta nunca corte a la zona de orden. En cambio si el calentamiento es más lento, la pendiente de la recta será menor y es más probable que corte a la zona de orden. El objetivo es jugar con estos dos factores (temperatura y tiempo) para conseguir la temperatura idónea en la cual el proceso de ordenamiento sea lo suficientemente lento como para que pueda llegar a cortar a la fase de orden pero sin reducir en exceso el tiempo ya que en ese caso se corre el riesgo de que no se vea el proceso.

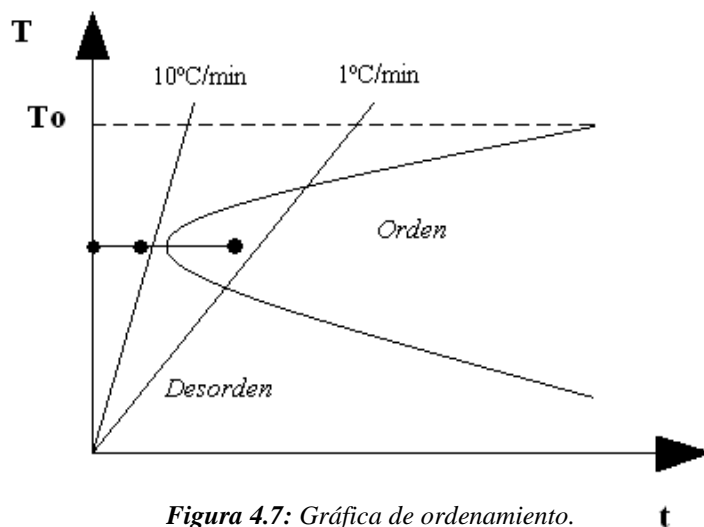


Figura 4.7: Gráfica de ordenamiento.

Como en los dos casos anteriores la velocidad de calentamiento ha sido de 10°C/minuto y no se ha producido el pico exotérmico de orden, puede que el problema haya sido que la pendiente de la recta de calentamiento es excesivamente grande. Por tanto, en el último caso que se va a realizar la velocidad de la rampa de calentamiento va a ser de 1°C/minuto.

Como se puede apreciar en este nuevo termograma de la figura 4.8 tampoco se ha obtenido el pico exotérmico de orden ya que tras producirse la transformación magnética o temperatura de Curie, la línea es completamente horizontal.

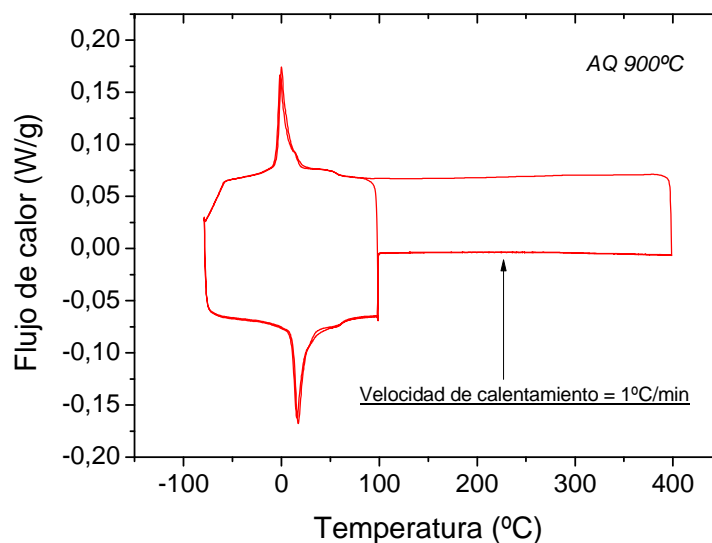


Figura 4.8: Termograma correspondiente a un templado desde 900°C y velocidad de calentamiento de 1°C/minuto.

Por tanto, tras todos los termogramas obtenidos (tanto los superpuestos al inicio de este apartado como estos tres últimos) ha quedado demostrado que en esta muestra no se produce el pico exotérmico de ordenamiento.

Se puede deducir que en esta muestra el orden no varía o si varía lo hace muy poco. No se han obtenido evidencias de esta variación en los termogramas con diferentes tratamientos térmicos donde ni se han producido grandes desplazamientos en el pico de transformación martensítica ni se ha producido el pico exotérmico de orden.

En la tabla 4.9 se representan todos los datos de interés obtenidos a partir de los termogramas anteriores:

Temperatura templados (°C)	M _p (°C) (calentamiento)	A _p (°C) (enfriamiento)	T _c (°C) (calentamiento)	T _c (°C) (enfriamiento)
400	1,6	-14,5	62,1	60,6
500	8,3	-12,3	62,9	61,2
600	5,6	-18,9	63,2	61,6
700	6,8	-12,4	62,3	60,8
800	9	-11,6	61	59
900	11,4	-3,8	57,9	54,9

Temperatura templados (°C)	A _s (°C) (calentamiento)	A _f (°C) (calentamiento)	M _s (°C) (enfriamiento)	M _f (°C) (enfriamiento)
400	-15,6	30,7	10	-33,6
500	-19,7	30,6	11	-33,1
600	-20,9	39,4	13,2	-30,5
700	-18,6	27,8	6,8	-30,3
800	-9,4	27	9,8	-26,6
900	6,5	20	4,6	-7,5

Temperatura templados (°C)	Entalpía (J/g) (calentamiento)	Entalpía (J/g) (enfriamiento)	Histéresis (°C)
400	6,4 ± 0,4	6,4 ± 0,4	16,1 ± 0,2
500	6,5 ± 0,4	6,5 ± 0,4	20,6 ± 0,2
600	6,3 ± 0,4	6,5 ± 0,4	24,5 ± 0,2
700	5,3 ± 0,4	5,8 ± 0,4	19,2 ± 0,2
800	6,3 ± 0,4	6,4 ± 0,4	20,6 ± 0,2
900	6,7 ± 0,4	6,4 ± 0,4	15,2 ± 0,2

Tabla 4.9: Datos pertenecientes a los termogramas obtenidos en el DSC.

Conociendo estos datos se puede hacer una comparación de los valores de temperatura del pico de la transformación martensítica entre los medidos por el calorímetro DSC (datos de la tabla de arriba) y los medidos por el microscopio óptico (datos en el apartado 3.III). La muestra que se analizó con en microscopio óptico tenía aplicado un templado desde 900°C por lo que de todos los datos de la tabla superior se van a tener en cuenta únicamente los datos correspondientes al mismo tratamiento térmico para realizar la comparación.

La gráfica comparativa se muestra en la tabla 4.10.

	Microscopio óptico	Calorímetro DSC
M_s (°C)	5	4,5
M_f (°C)	-20	-7,5
A_s (°C)	0	6,5
A_f (°C)	27	20

Tabla 4.10: Gráfica comparativa entre los datos obtenidos en el microscopio óptico y en el DSC.

Como se puede observar los datos obtenidos por ambos equipos no coinciden aunque las diferencias entre ambos no son excesivamente grandes. La máxima diferencia en los valores es de unos 13°C e incluso el valor de la temperatura de M_s es prácticamente idéntico, por tanto a pesar de no coincidir en el valor exacto no presentan diferencias muy grandes. Cabe destacar que el calorímetro DSC es más fiable que el microscopio óptico para analizar este tipo de medidas, ya que en el microscopio óptico la colocación de la pieza a analizar no es tan precisa como en el calorímetro DSC y los controladores de temperatura no dan un valor de temperatura tan fiable como los dados por el calorímetro DSC.

Después de ver todos los termogramas superpuestos, que ha sido de gran ayuda para tener una visión general del comportamiento que sigue la muestra, ahora se representan por separado todos estos datos anteriores en gráficas independientes para ver si siguen algún tipo de tendencia que sea útil.

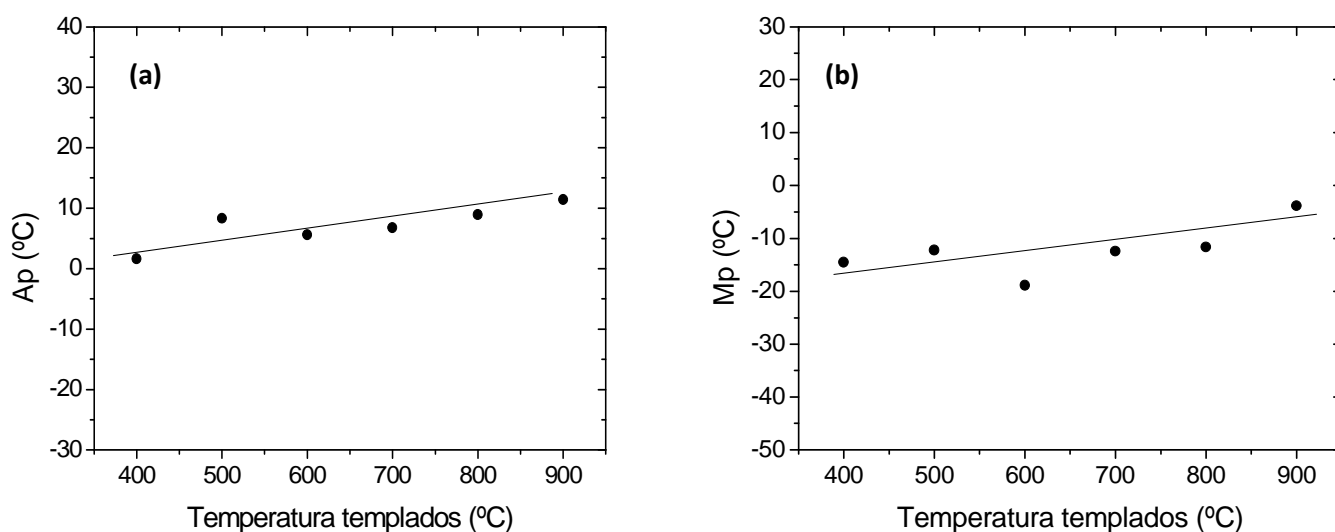


Figura 4.11: (a) Gráfica que muestra la temperatura de la transformación martensítica en el calentamiento frente a la temperatura de templeado. (b) Gráfica que muestra la temperatura de la transformación martensítica en el enfriamiento frente a la temperatura de templeado.

Tal y como se ve en las dos gráficas de las figuras 4.11(a) y 4.11(b), se tiene una tendencia ascendente pero la variación total tampoco es excesiva ya que la diferencia total es de 10°C en la gráfica 4.11(a) y de 15°C en la gráfica 4.11(b). En otros casos con muestras similares (por ejemplo las que contienen Galio o Indio) la máxima diferencia en la temperatura del pico de transformación martensítica es alrededor de 60°C.

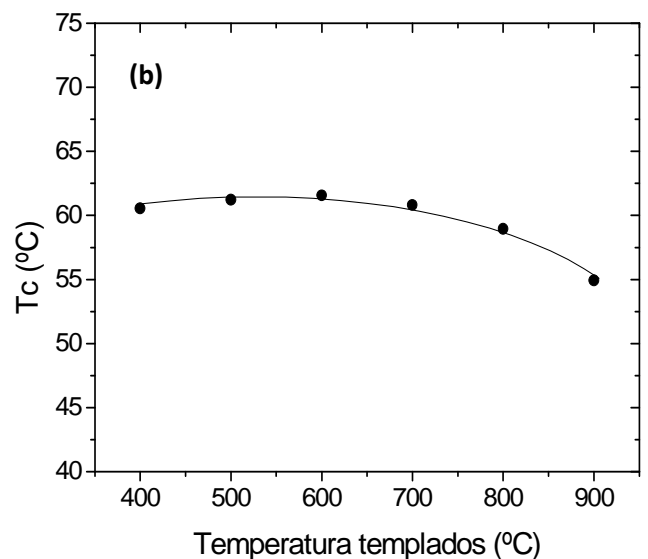
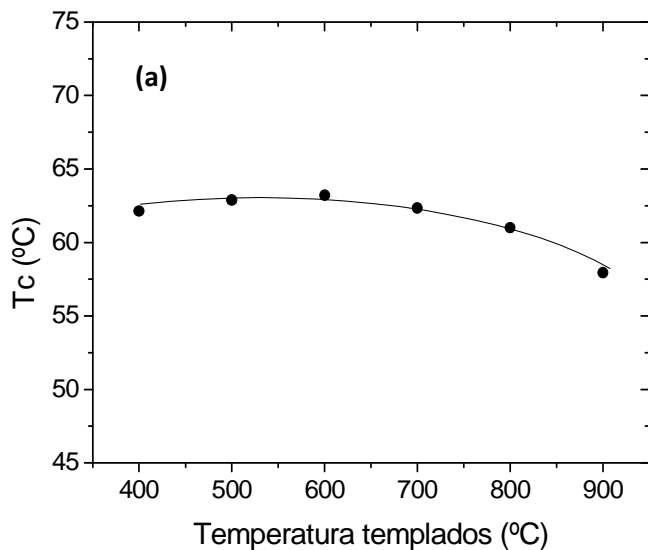


Figura 4.12: (a) Gráfica que muestra la temperatura de Curie en el calentamiento frente a la temperatura de templado. (b) Gráfica que muestra la temperatura de Curie en el enfriamiento frente a la temperatura de templado.

En las figuras 4.12(a) y 4.12(b) se ve que la tendencia en este caso es prácticamente constante. Como se observa, al principio la temperatura aumenta ligeramente pero llega un punto en el que comienza a disminuir. Tampoco es una variación muy grande ya que la máxima diferencia entre las temperaturas es de unos 6°C y al igual que hemos comentado anteriormente en otras muestras en situaciones similares, la diferencia suele ser mucho mayor (en torno a unos 20°C).

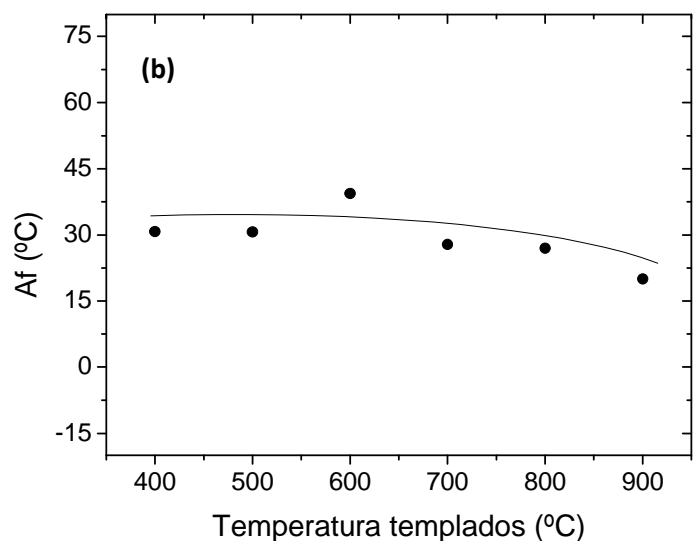
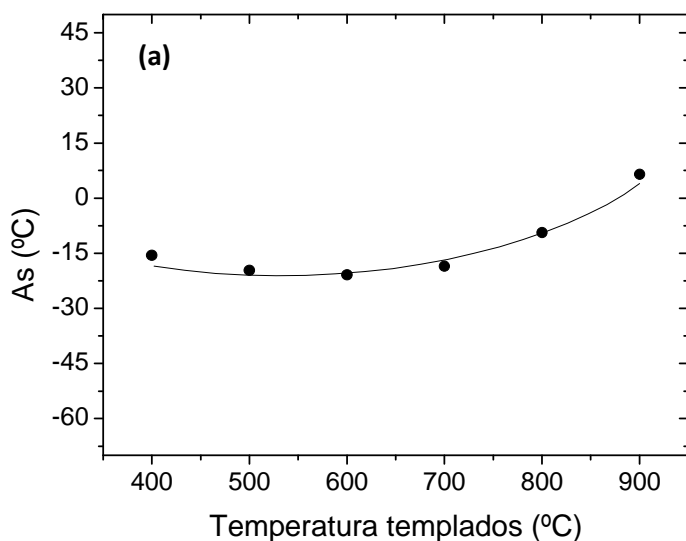


Figura 4.13: (a) Gráfica que muestra el inicio de la transformación martensítica en el calentamiento frente a la temperatura de templado. (b) Gráfica que muestra el final de la transformación martensítica en el calentamiento frente a la temperatura de templado.

En la gráfica 4.13(a) se puede ver que el comportamiento que sigue la muestra es disminuir ligeramente la temperatura al inicio y posteriormente aumentar tras pasar por un mínimo. La máxima diferencia es de unos 30°C. En cambio en la gráfica 4.13(b) la tendencia es prácticamente constante aunque se observa que es ligeramente descendente. La máxima diferencia es de unos 25°C. Los valores aquí representados están relacionados con la anchura del pico de la transformación martensítica.

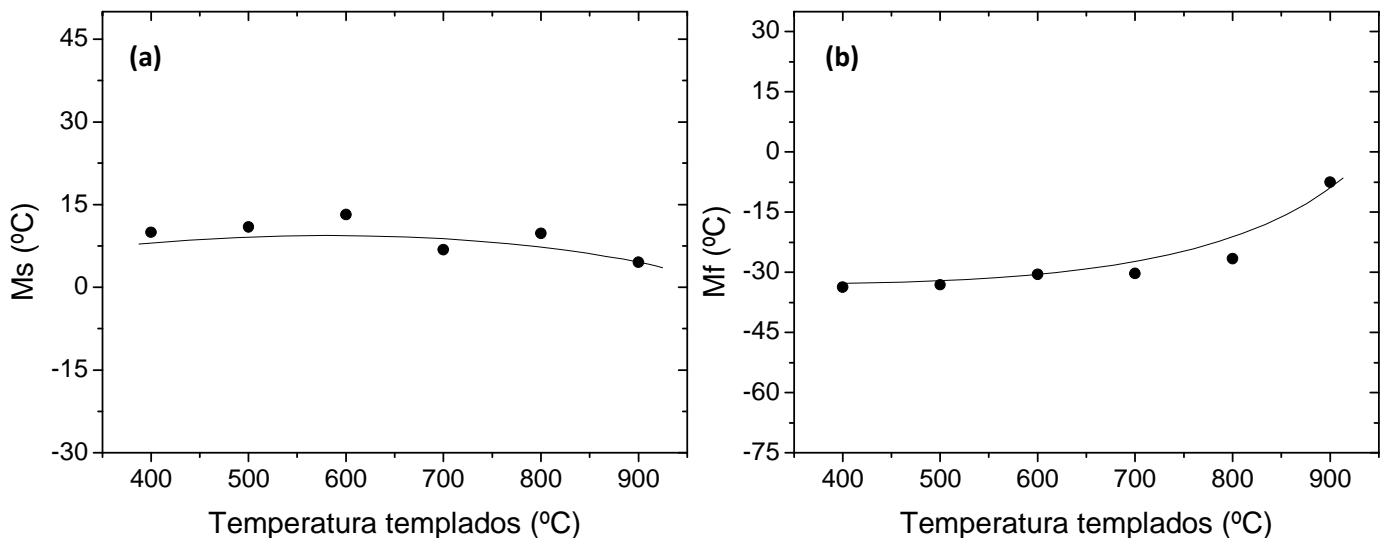


Figura 4.14: (a) Gráfica que muestra el inicio de la transformación martensítica en el enfriamiento frente a la temperatura de templado. (b) Gráfica que muestra el final de la transformación martensítica en el enfriamiento frente a la temperatura de templado.

En la gráfica 4.14(a) se puede ver que la tendencia es prácticamente constante, disminuyendo ligeramente la temperatura en los tratamientos térmicos correspondientes a las mayores temperaturas. La máxima diferencia en los valores de temperatura es de unos 15°C. En la gráfica 4.14(b) el comportamiento también es prácticamente constante excepto al final, donde esta presente un punto que hace que la tendencia sea ligeramente ascendente. Este último punto hace que la diferencia entre los valores de temperaturas sea de unos 20°C.

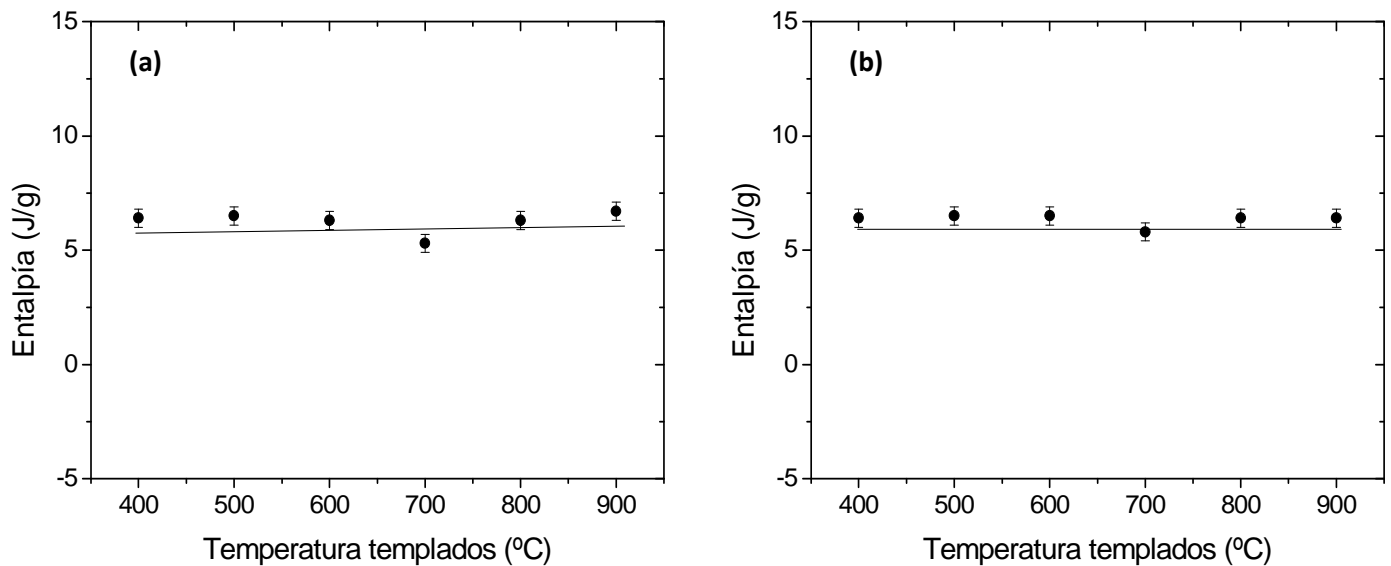


Figura 4.15: (a) Gráfica que muestra la entalpía de la transformación martensítica en el calentamiento frente a la temperatura de templado. (b) Gráfica que muestra la entalpía de la transformación martensítica en el enfriamiento frente a la temperatura de templado.

En las gráficas 4.15(a) y 4.15(b) se puede observar que su comportamiento es constante y eso significa que el área bajo los picos de la transformación martensítica es similar en todos los casos estudiados, a pesar de que al inicio de este apartado 8 se comentaba que los picos tenían diferentes formas y anchura. La diferencia en el valor de la entalpía es de unos 1,2J/g en la gráfica 4.15(a) y de unos 0,9J/g en la 4.15(b), por tanto son diferencias que prácticamente ni son apreciables en las gráficas. Que los tratamientos térmicos tengan poca influencia en la variación de la entalpía quiere decir que tampoco influyen en la temperatura de la transformación martensítica.

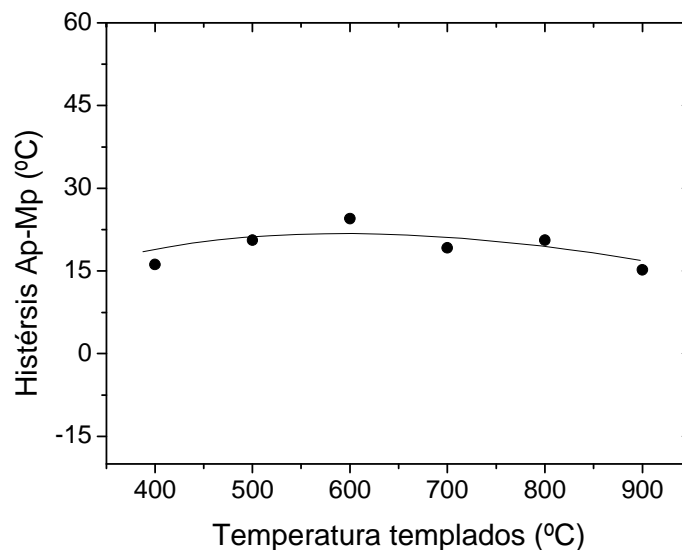


Figura 4.16: Gráfica que muestra la histéresis de la transformación martensítica en el calentamiento y el enfriamiento frente a la temperatura de templado.

En este último caso de la gráfica 4.16 se puede ver que la histéresis no varía prácticamente nada. Este comportamiento monótono que presenta la muestra era esperable ya que como habíamos visto en los termogramas el orden no varía con los diferentes tratamientos. El valor del error es tan pequeño en comparación con los valores de la temperatura que no se aprecia en esta gráfica.

4.I.1. Procesos a alta temperatura.

Con el fin de ver si existe algún proceso a mayor temperatura se va a estudiar mediante calorimetría de barrido la respuesta del material a temperaturas más altas. Se van a utilizar las mismas muestras que han sido utilizadas en los análisis previos (con el cabezal RCS) ya que como ninguna presenta pico exotérmico de orden todas ellas siguen desordenadas con el mismo grado que tenían tras los correspondientes tratamientos térmicos realizados en cada caso.

❖ Templado desde 900°C.

La primera medida que se analiza es la muestra correspondiente al templado desde 900°C. La muestra sufrirá varios ciclos, primero un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700°C, segundo un enfriamiento hasta 100°C y tercero un nuevo calentamiento hasta 700°C. En el enfriamiento sólo se baja hasta 100°C porque aunque se bajase a temperatura ambiente no se iba a obtener nada ya que la transformación de fase en esta muestra tiene lugar en torno a temperatura ambiente como ya se ha comprobado en el apartado 4.I.

En el termograma obtenido de la figura 4.17 se ve como se produce un pico en torno a 600°C. Se podría pensar que se trata del pico exotérmico de orden y que antes no se podía ver porque se produce a unas temperaturas muy altas. En otros sistemas similares al que se está estudiando (Ni-Mn-Ga o Ni-Mn-In) el pico exotérmico de orden se produce en torno a 300°C, lo que es una diferencia demasiado grande como para que en este caso se trate de dicho pico exotérmico de orden. A través de esta comparación con los sistemas anteriormente estudiados es posible sospechar que el pico que se produce no es el pico exotérmico de orden y por tanto es una demostración más que parece indicar que el pico exotérmico de orden no se produce en esta muestra.

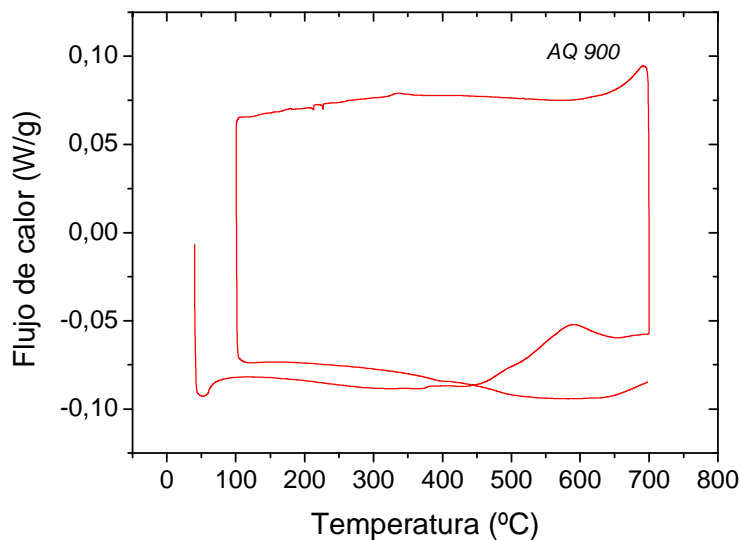


Figura 4.17: Termograma correspondiente a un templado desde 900°C.

Los tratamientos térmicos a alta temperatura ayudan a eliminar los posibles defectos que tenga en su estructura, lo cual puede explicar la aparición de este pico. Se podría deducir que este pico corresponde a un proceso de eliminación de defectos.

❖ Templado desde 800°C.

Ahora se analiza una muestra correspondiente a un templado desde 800°C.

Al igual que ocurre en el caso anterior, en la figura 4.18 se ve que tiene lugar un pico en torno a 550°C pero de nuevo se sospecha que es un proceso de eliminación de defectos y no se trata de el pico exotérmico de ordenamiento. Ha disminuido ligeramente la temperatura a la cual se produce respecto al termograma anterior (550°C ahora por 600°C antes) pero todavía se encuentra muy lejos de la temperatura a la que se produce en sistemas Ni-Mn-Ga o Ni-Mn-In, los cuales son muy similares al analizado en este caso.

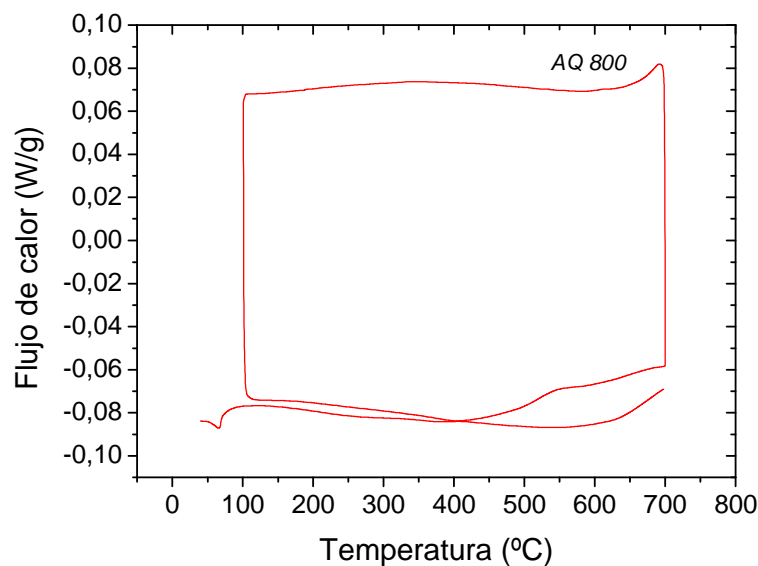


Figura 4.18: Termograma correspondiente a un templado desde 800°C.

Tras observar mediante los termogramas de las figuras 4.17 y 4.18 la existencia de un pico que se sospecha puede ser un proceso de eliminación de defectos, se cambia de nuevo el cabezal del equipo para analizar con el DSC si este proceso lleva consigo una ligera variación en las temperaturas de los picos de la muestra.

En la figura 4.19 se muestra la comparativa entre la muestra que ha sido elevada a mayores temperaturas y la que no ha sufrido ese tratamiento. La muestra que ha sufrido el tratamiento a alta temperatura ha sufrido un proceso de eliminación de defectos y la consecuencia es que afecta a los picos de la transformación martensítica y de la temperatura de Curie ya que sufren un ligero desplazamiento. Como se observa, el desplazamiento es muy pequeño, en torno a 10°C. El pico de la temperatura de Curie aumenta de temperatura y el pico de la transformación primaria disminuye de temperatura.

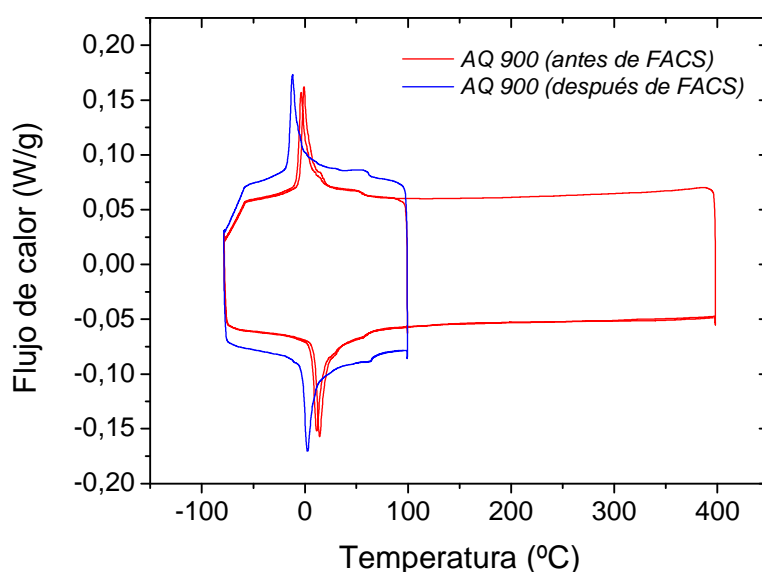


Figura 4.19: Comparación de los termogramas correspondientes a un templado desde 900°C.

Con esto se comprueba que el pico de eliminación de defectos ha traído consigo un ligero ordenamiento de la muestra aunque como se podía esperar en el caso de que esto se produjera, al cambio ha sido muy pequeño.

4.1.2 Análisis térmico diferencial.

Tras todos los estudios llevados a cabo podemos suponer que esta muestra no presenta pico exotérmico de ordenamiento. En el apartado anterior se han realizado tratamientos de alta temperatura alcanzando un valor máximo de 700°C pero en este apartado se va a aumentar más la temperatura del tratamiento térmico hasta alcanzar los 1000°C. Se va a utilizar la misma muestra que en la figura 4.19, la cual se encuentra ordenada. Comprobado que no tiene lugar el pico exotérmico de ordenamiento se quiere comprobar si a una temperatura entre 700°C y 1000°C se produce el cambio desde una estructura L2₁ a una estructura B2. Si es así en torno a esos valores de temperatura debería aparecer una anomalía en la gráfica 4.20.

Para este análisis se utiliza el equipo DTA, el cual se encuentra en el Servicio de apoyo a la Investigación (S.A.I.), que está situado en el edificio El Sario.

Como se observa en el termograma de la figura 4.20, no tiene lugar ninguna anomalía en la gráfica entre los valores 700°C y 1000°C, por tanto la variación de orden es muy pequeña.

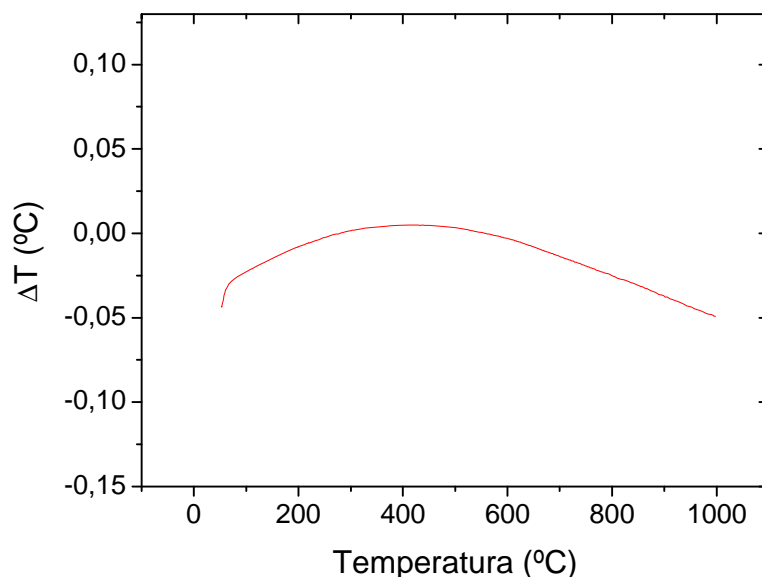


Figura 4.20: Termograma para comprobar si la muestra presenta cambio de estructura desde $L2_1$ a B2 a alta temperatura.

4.II. Medidas magnéticas.

Las propiedades magnéticas se van a determinar mediante medidas de imanación a bajo y alto campo magnético. Se van a analizar varios trozos de muestra a los que se les ha aplicado diferentes tratamientos térmicos (templados desde 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C y un recocido a 800°C).

4.II.1. Análisis a bajo campo magnético (0,01T).

En primer lugar se representan todas las gráficas correspondientes a un campo magnético aplicado de 0,01T. En este primer caso se obtiene la temperatura del pico de transformación martensítica y la temperatura de Curie como datos de interés.

Antes de ver las gráficas de los diferentes tratamientos térmicos se va a explicar cuales deben ser los pasos para analizar correctamente las mismas. Para ello nos ayudamos de la figura 4.21, que se trata de la gráfica correspondiente al primer tratamiento llevado a cabo sobre la muestra, el templado desde 900°C.

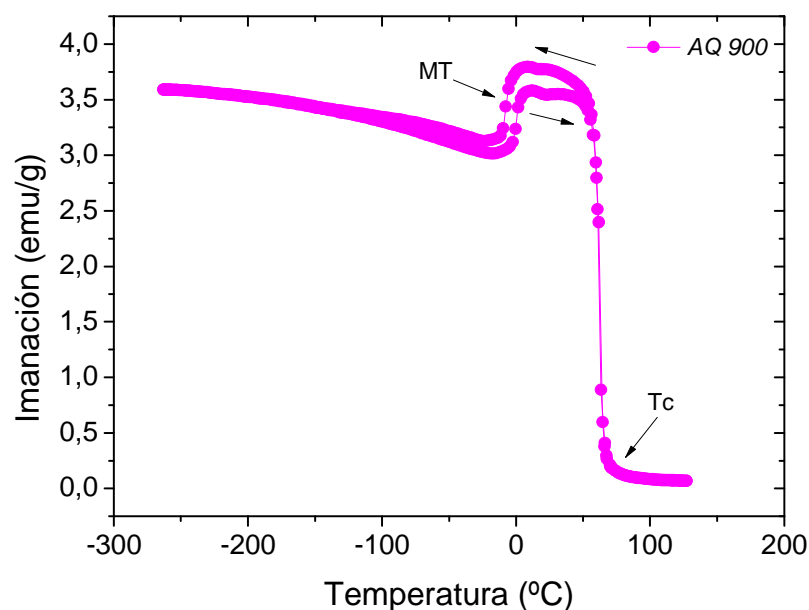


Figura 4.21: Gráfica correspondiente a un campo magnético aplicado de 0,01T.

En la figura 4.21 se puede ver una medida realizada con el magnetómetro Squid en un ciclo de calentamiento y enfriamiento. Si se comienza analizando la gráfica por el ciclo de enfriamiento se aprecia que tiene lugar a temperatura de Curie un gran aumento de la imanación. Al seguir enfriando tiene lugar la transformación martensítica y se observa que la imanación comienza a disminuir. Dado que la fase austenita es más magnética que la fase martensita ese comportamiento es lógico ya que esta pasando a una fase de un menor momento magnético. Es decir, se pasa de una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética. El punto más bajo se trata de la martensita paramagnética. Si se sigue disminuyendo la temperatura, la fase martensita va adquiriendo progresivamente una mayor imanación. El ciclo de calentamiento es idéntico pero lógicamente las transformaciones ocurren en sentido opuesto al comentado ahora. Se observa que entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento hay una cierta histéresis, asociada a la transformación martensítica.

Se representan todas las gráficas superpuestas como se observa en la figura 4.22, donde se aprecian con claridad la temperatura de Curie, la transformación magnética y transformación martensítica. No es posible obtener la temperatura de la martensita paramagnética ya que en ningún caso la pendiente de la curva cuando se produce la transformación martensítica es lo suficientemente pronunciada como para aproximarla a un campo magnético nulo (cuando la imanación es 0 emu/g).

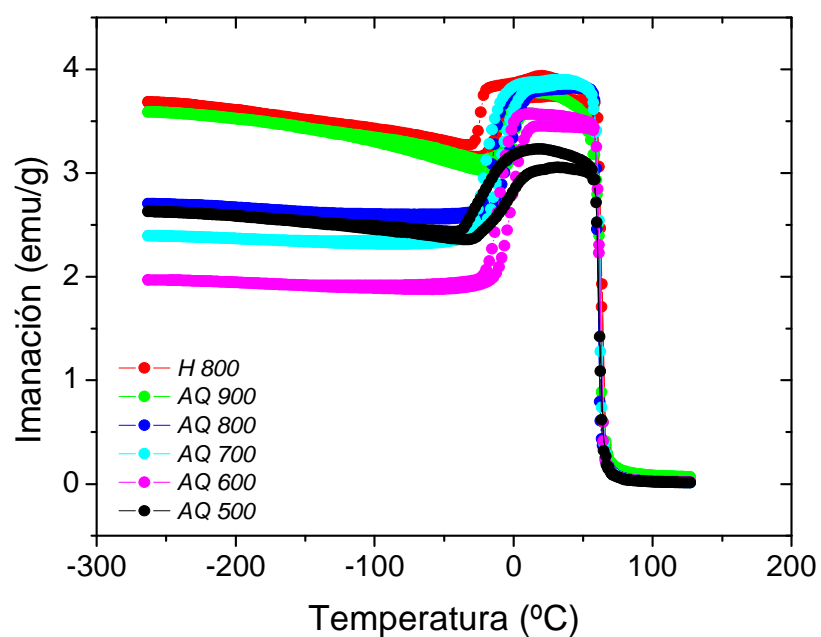


Figura 4.22: Gráficas superpuestas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos aplicados sobre la muestra.

En la tabla 4.23 se representan todos los datos de interés obtenidos a partir de las gráficas anteriores:

Temperatura tratamientos térmicos (°C)	M_p (°C) (calentamiento)	A_p (°C) (enfriamiento)	T_c (°C) (calentamiento)	T_c (°C) (enfriamiento)
AQ 500	-12,5	-23,6	66	66
AQ 600	-1,8	-10,3	64	64
AQ 700	-10,7	-21	64	64
AQ 800	-4,9	-14,8	62	62
AQ 900	0,1	-7,6	64	64
H 800	-10	-23,4	66	66

Temperatura tratamientos térmicos (°C)	Histéresis (°C)
AQ 500	11,1
AQ 600	8,6
AQ 700	10,3
AQ 800	10
AQ 900	7,7
H 800	13,3

Tabla 4.23: Datos pertenecientes a los termogramas obtenidos en el Squid.

Después de ver todas las gráficas superpuestas, que ha sido de gran ayuda para tener una visión general del comportamiento que sigue la muestra, ahora se representan por separado todos estos datos anteriores en gráficas independientes para ver si siguen algún tipo de tendencia que sea útil.

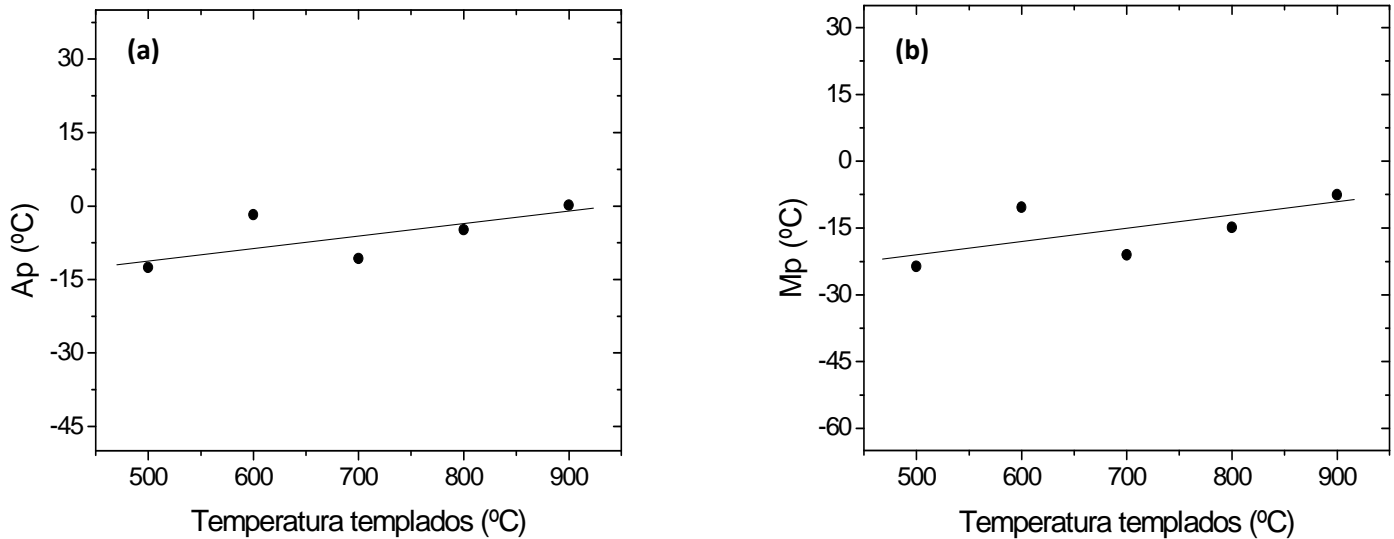


Figura 4.24: (a) Gráfica que muestra la temperatura de la transformación martensítica en el calentamiento frente a la temperatura de templeado. (b) Gráfica que muestra la temperatura de la transformación martensítica en el enfriamiento frente a la temperatura de templeado.

En las figuras 4.24(a) y 4.24(b) se puede ver que el comportamiento de la muestra es prácticamente constante aunque tiene cierta tendencia ascendente. La diferencia máxima entre los valores de las temperaturas para los distintos tratamientos aplicados no es excesivamente grande, alrededor de unos 12°C en la gráfica 4.24(a) y de unos 18°C en la gráfica 4.24(b). Como ya se ha comentado alguna vez anteriormente en otras muestras similares que contienen Galio o Indio estas diferencias máximas entre estas temperaturas pueden alcanzar hasta unos 60°C.

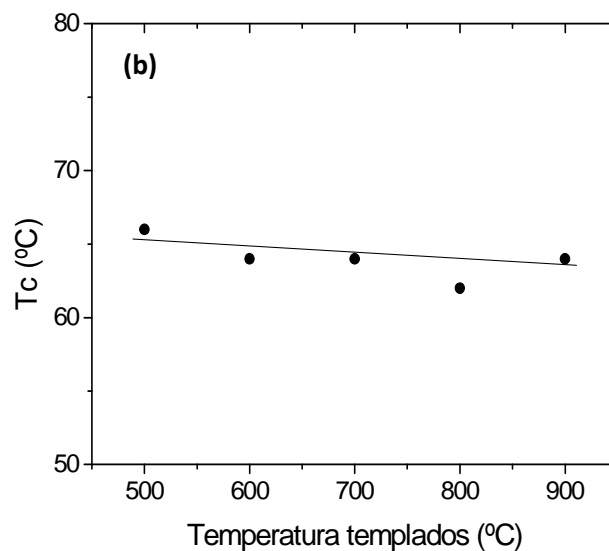
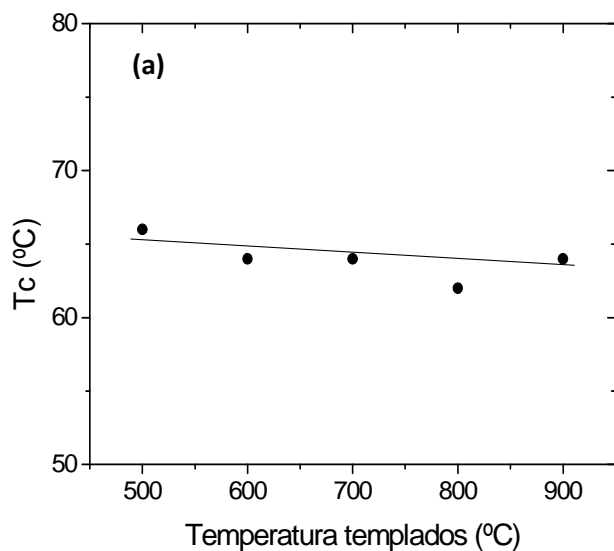


Figura 4.25: (a) Gráfica que muestra la temperatura de Curie en el calentamiento frente a la temperatura de templeado. (b) Gráfica que muestra la temperatura de Curie en el enfriamiento frente a la temperatura de templeado.

En las figuras 4.25(a) y 4.25(b) se ve a simple vista que tiene un comportamiento bastante constante aunque presenta una cierta tendencia descendente. Si se presta atención, la máxima diferencia entre las temperaturas es de 4°C en ambas gráficas, con lo que en realidad el comportamiento es casi monótono. En las muestras que contienen Galio o Indio (las cuales tienen un comportamiento muy similar con esta muestra en aspectos generales) las diferencias en estas temperaturas suelen ser de alrededor de 20°C por lo tanto la diferencia que presenta esta muestra es muy pequeña en comparación con esos valores.

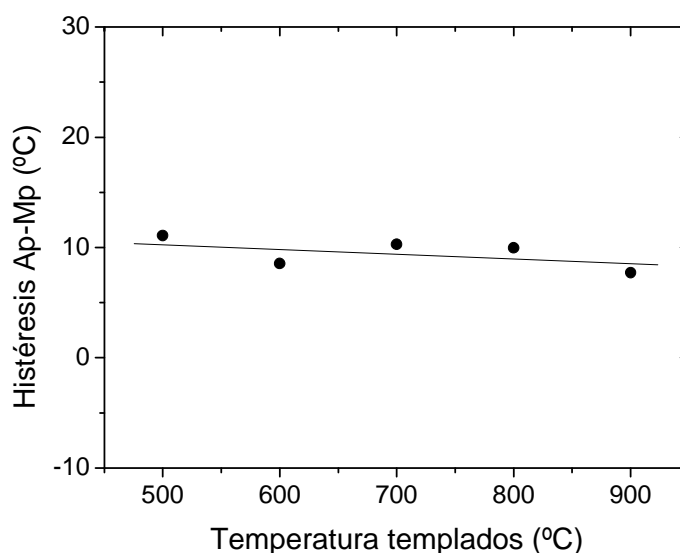


Figura 4.26: Gráfica que muestra la histéresis entre la temperatura de la transformación martensítica en el calentamiento y enfriamiento frente a la temperatura de templeado.

En este último caso la tendencia que presenta la gráfica de la figura 4.26 es ligeramente descendiente pero la diferencia máxima entre las temperaturas es de unos 4°C, por lo que prácticamente se puede considerar que el comportamiento es monótono. Es lógico pensar que este iba a ser el comportamiento que iba a mostrar la pieza con los diferentes tratamientos térmicos ya que al permanecer casi invariable el orden en todos los casos estudiados este valor no debía tener grandes diferencias como así se ha obtenido.

4.II.2. Análisis a alto campo magnético (6T).

En segundo lugar se representan todas las gráficas correspondientes a un campo magnético aplicado de 6T. En este caso también es posible obtener la temperatura del pico de transformación martensítica y la temperatura de Curie, pero el dato de más interés en este segundo apartado es la imanación de saturación.

Antes de ver las gráficas de los diferentes tratamientos térmicos se va a explicar cuales deben ser los pasos para analizar correctamente las mismas. Para ello nos ayudamos de la figura 4.27, que se trata de la gráfica correspondiente al primer tratamiento llevado a cabo sobre la muestra, el templado desde 900°C.

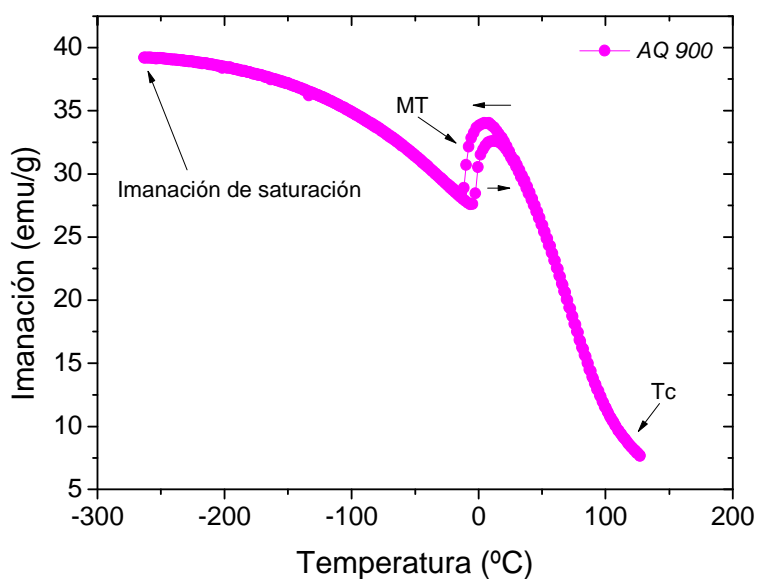


Figura 4.27: Gráfica correspondiente a un campo magnético aplicado de 6T.

En la figura 4.27 se puede ver una medida realizada con el magnetómetro Squid en un ciclo de calentamiento y enfriamiento. Si se comienza analizando la gráfica por el ciclo de enfriamiento se aprecia que tiene lugar a temperatura de Curie un gran aumento de la imanación. Al seguir enfriando tiene lugar la transformación martensítica y se observa que la imanación comienza a disminuir. Dado que la fase austenita es más magnética que la fase martensita ese comportamiento es lógico ya que esta pasando a una fase de un menor momento magnético. Es decir, se pasa de una fase austenita ferromagnética a una fase martensita paramagnética. Si se sigue disminuyendo la temperatura, la fase martensita va adquiriendo progresivamente una

mayor imanación. El ciclo de calentamiento es idéntico pero lógicamente las transformaciones ocurren en sentido opuesto al comentado ahora. Se observa que entre los ciclos de calentamiento y enfriamiento hay una cierta histéresis, asociada a la transformación martensítica. En este caso correspondiente a la aplicación de alto campo magnético, se indica el valor de la imanación tomado como imanación de saturación, que tiene lugar cuando la temperatura es prácticamente 0 Kelvin y lógicamente es el valor más alto correspondiente a la imanación.

Se representan todas las gráficas superpuestas en la figura 4.28 para ver la idea general de todas ellas y poder ver si siguen alguna tendencia a simple vista pero se amplía la zona donde se produce la imanación de saturación para poder ver con más claridad el comportamiento. Se ve que la imanación aumenta conforme disminuye la temperatura estando el máximo momento magnético que soporta el material muy cerca de una temperatura de 0K. Esto es debido a la mayor imanación de la fase martensita.

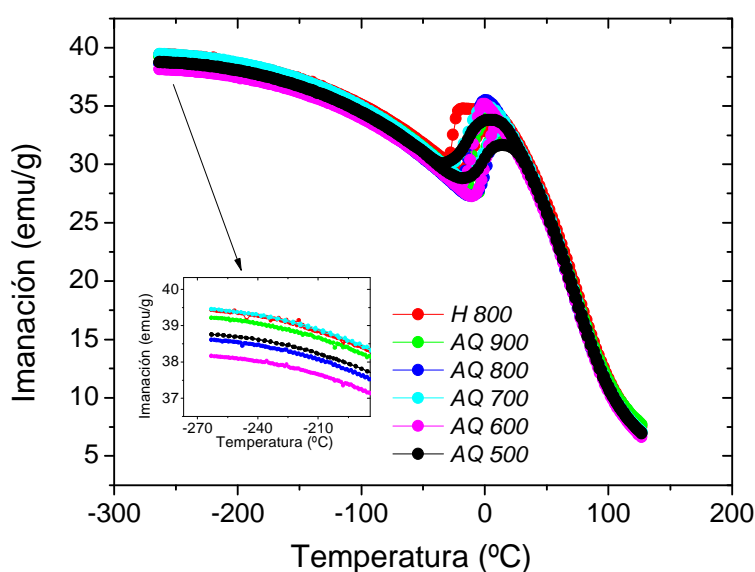


Figura 4.28: Gráficas superpuestas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos aplicados sobre la muestra.

En la Tabla 4.29 se representan los datos de la imanación de saturación de la fase martensita para los diferentes tratamientos térmicos.

Temperatura tratamientos térmicos (°C)	Imanación de saturación (emu/g)
AQ 500	38,76
AQ 600	38,16
AQ 700	39,44
AQ 800	38,62
AQ 900	39,23
H 800	39,43

Tabla 4.29: Datos pertenecientes a los datos obtenidos en el Squid.

En la figura 4.30 se muestra la evolución de la imanación de saturación en función de la temperatura de templado.

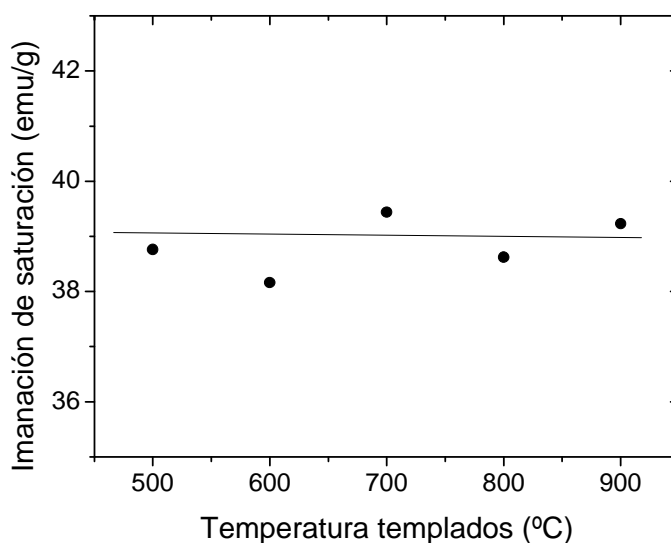


Figura 4.30: Gráfica que muestra la imanación de saturación frente a la temperatura de templado.

En esta gráfica no hay dudas de que el comportamiento es monótono ya que prácticamente la línea de tendencia es horizontal. La máxima diferencia entre los valores es alrededor de 2°C por lo que la variación entre ellos es muy reducida.

Con esta gráfica ya se confirma una de las dos opciones posibles que se habían comentado en el apartado 4.I, ya que había ligeras dudas entre si no había variación de orden con los tratamientos térmicos (o variaciones de orden muy pequeñas) o por el contrario sí había variación de orden con los tratamientos térmicos pero no afectaba ni a la temperatura de la transformación martensítica ni a la temperatura de la transformación magnética.

Este resultado indica que no hay variaciones de orden atómico con los diferentes tratamientos térmicos aplicados. Como se comentó en el punto 1.III.1 los átomos de Mn son los que más influencia tienen en la imanación o momento magnético de la muestra, por tanto el orden de estos átomos o su situación dentro de la estructura de la muestra determina mucho este comportamiento. Así, dependiendo de la posición que ocupen, el momento magnético de la muestra varía su valor. Si los tratamientos térmicos aplicados sobre la muestra afectaran al orden produciendo una variación en él, estos átomos de Mn variarían su posición dentro de la estructura y el momento magnético cambiaría su valor. Como vemos que el momento magnético o imanación de la muestra es prácticamente constante con los diferentes tratamientos térmicos (diferencia máxima de 2°C), se puede asegurar que el orden atómico de la muestra no varía con estos tratamientos térmicos.

4.II.3. Comparativa entre campo magnético de bajo campo (0,01T) y campo magnético de alto campo (6T).

En este apartado se va a realizar una comparación entre las gráficas obtenidas para los dos campos magnéticos aplicados sobre la muestra. Ya había quedado explicado anteriormente (en el punto 1.III) que una de las capacidades que tenían este tipo de aleaciones (en particular las que contienen Estaño o Indio) era que se podía inducir la transformación de fase de una manera externa a partir de la aplicación de un campo magnético. Con el objetivo de poder ver si este comportamiento ocurre también en esta muestra se realiza esta comparativa en la figura 4.31 entre las gráficas que se han comentado anteriormente de forma independiente.

En este caso se ve en esta figura 4.31 que la transformación de fase de austenita a martensita tiene lugar prácticamente en el mismo punto tanto para un campo magnético de 0,01T como para 6T. Es decir, la transformación de fase para un campo magnético de 6T no se desplaza hacia una menor temperatura respecto a la zona donde se produce en un campo magnético de 0,01T como ocurría en las otras muestras estudiadas (Ni-Mn-Sn y Ni-Mn-In) y cuyo comportamiento ha sido comentado en el punto 1.III.1. Por tanto viendo esto se puede asegurar que en esta muestra no es posible inducir la transformación de fase mediante la aplicación de un campo magnético externo. Puede ser debido a que la transformación martensítica y la transformación magnética se producen a temperaturas muy cercanas. También hay otro factor que influye en la transformación de fase inducida por campo magnético, que es el cambio de imanación cuando se produce el cambio de fase. Cuanto mayor sea el valor del cambio de la imanación correspondiente al cambio de fase, más factible es que se produzca la transformación martensítica al aplicar un campo magnético.

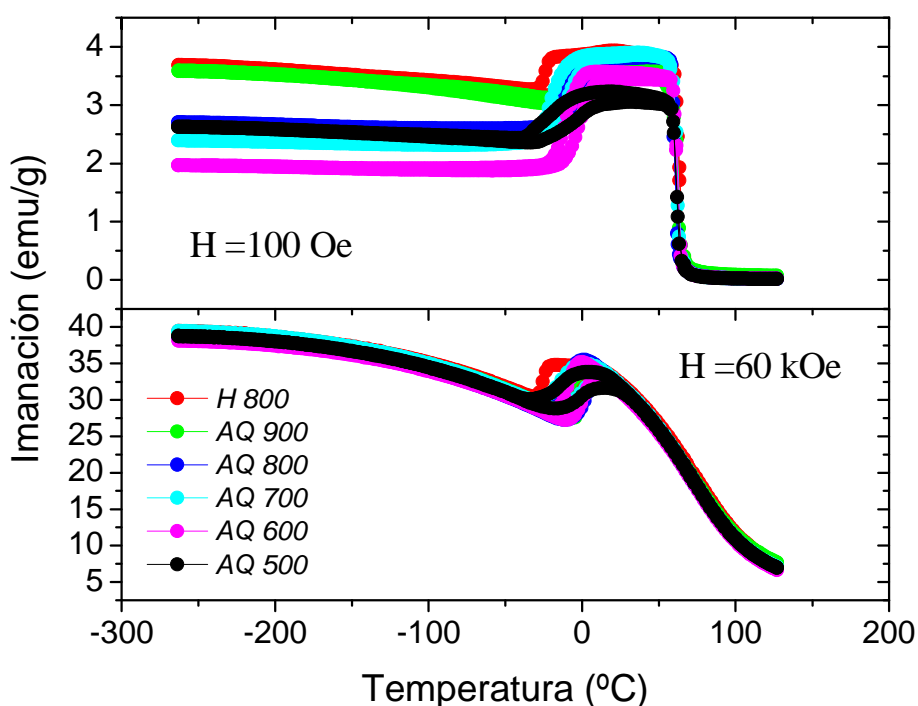


Figura 4.31: Comparación entre las gráficas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos aplicados sobre la muestra, con la aplicación de campos magnéticos de 0,01T y 6T.

En la figura 4.31 se observa que al aplicar el campo magnético de 60kOe, el cambio en la imanación durante la transformación martensítica para todos los tratamientos térmicos es de 10emu/g, lo cual es un valor muy pequeño. En los sistemas Ni-Mn-In y Ni-Mn-Sn (donde si es posible inducir la transformación de fase mediante aplicación de campo magnético) el cambio de imanación durante la transformación martensítica es de unos 60emu/g, que es un valor notablemente mayor al obtenido en este sistema.

En la figura 4.32 se representa con más claridad cual es el valor mediante el cual se está llevando a cabo la comparación.

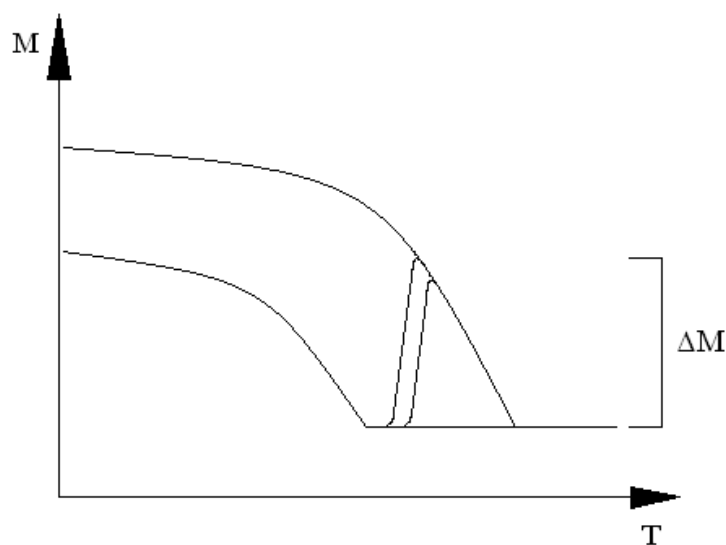


Figura 4.32: Representación del cambio de imanación durante la transformación martensítica.

Estos son dos de los factores que pueden ayudar a que en este sistema no sea posible inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un campo magnético.

Antes se han representado todas las gráficas pertenecientes al DSC superpuestas y todas las gráficas del Squid superpuestas para poder ver más a simple vista cual era el comportamiento general de todas ellas.

Ahora se realiza una gráfica para cada dato de interés obtenido pero comparando en la misma gráfica los datos del DSC y Squid. Se representa el valor de cada dato de interés obtenido frente a los diferentes tratamientos térmicos aplicados. Esto permitirá comprobar si alguno de estos datos sigue alguna tendencia clara que nos sea útil y comparar los datos obtenidos con ambos equipos.

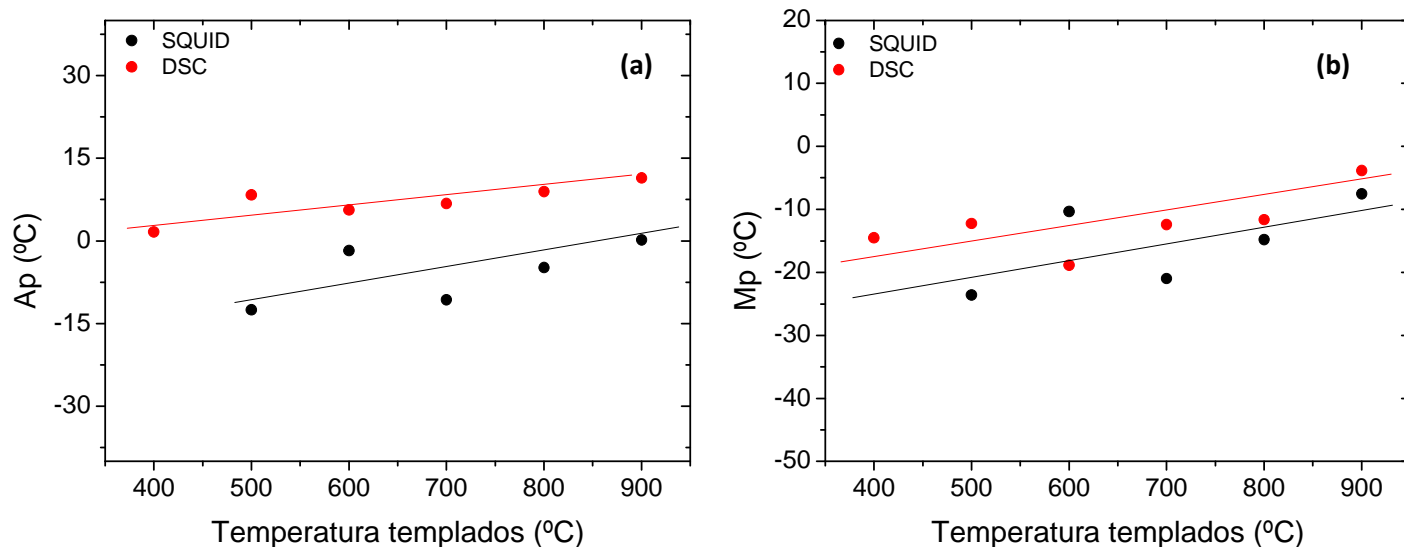


Figura 4.33: (a) Gráfica que muestra la temperatura de la transformación martensítica en el calentamiento frente a la temperatura de templado. (b) Gráfica que muestra la temperatura de la transformación martensítica en el enfriamiento frente a la temperatura de templado.

Tal y como se puede ver en las figuras 4.33(a) y 4.33(b), en ambos casos la tendencia es ligeramente ascendente, teniendo un comportamiento muy similar la medida realizada con ambos equipos y además la diferencia entre las temperaturas es alrededor de 10°C para los valores obtenidos para ambos equipos en la gráfica 4.33(a) y de unos 15°C en la gráfica 4.33(b). Para calcular el pico de transformación de fase es más fiable el DSC pero vemos que siguen prácticamente la misma tendencia.

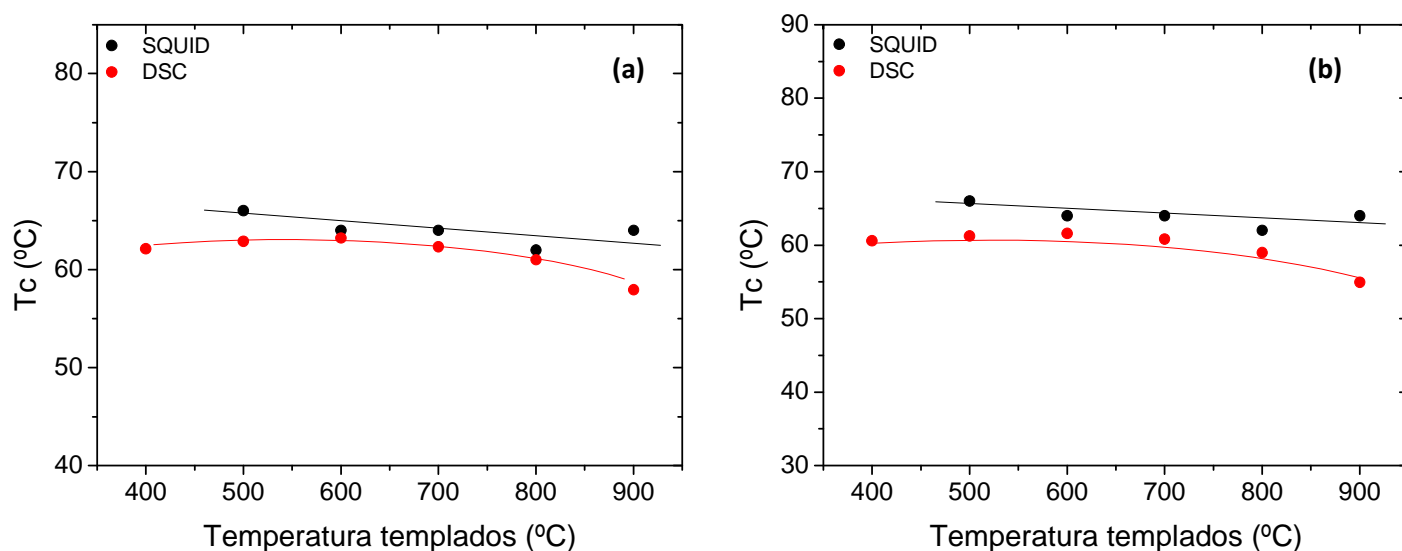


Figura 4.34: (a) Gráfica que muestra la temperatura de Curie en el calentamiento frente a la temperatura de templado. (b) Gráfica que muestra la temperatura de Curie en el enfriamiento frente a la temperatura de templado.

En ambos casos de las figuras 4.34(a) y 4.34(b) se ve que la tenencia que sigue la muestra es prácticamente constante con un ligero comportamiento descendente. Los datos medidos por los

distintos equipos son muy similares y las diferencias en ambas gráficas son de unos 4°C, por tanto es un valor de diferencia muy pequeño.

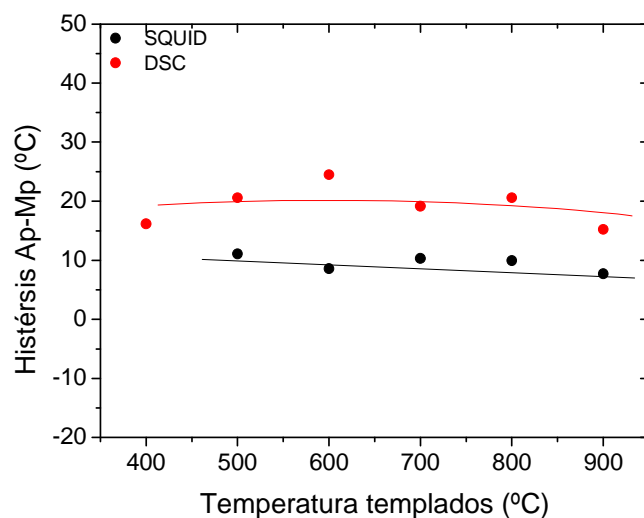


Figura 4.35: Gráfica que muestra la histéresis entre la temperatura de la transformación martensítica en el calentamiento y enfriamiento frente a la temperatura de templeado.

Tal y como se puede apreciar en la figura 4.35 el comportamiento analizado por ambos equipos es prácticamente similar ya que es prácticamente constante en todo el rango de temperaturas. La máxima diferencia entre las temperaturas en ambos casos es en torno a unos 6°C, lo cual es un valor muy pequeño. Como ya se ha comentado anteriormente en este mismo apartado, para analizar los picos de transformación de fase es más fiable el DSC así que si hay que decantarse por una tendencia sería la medida por este equipo pero ya se ve que prácticamente no hay variaciones entre el comportamiento dado por un equipo u otro.

4.III Ensayos de microdurezas.

Finalmente, se van a realizar ensayos de microdurezas a muestras con diferente tratamiento térmico.

Las muestras a analizar son tres y presentan los siguientes tratamientos térmicos, un templeado desde 600°C, un templeado desde 800°C y un templeado desde 900°C.

La gráfica de tendencia que se obtiene con las tres medidas es correspondiente a la figura 4.36:

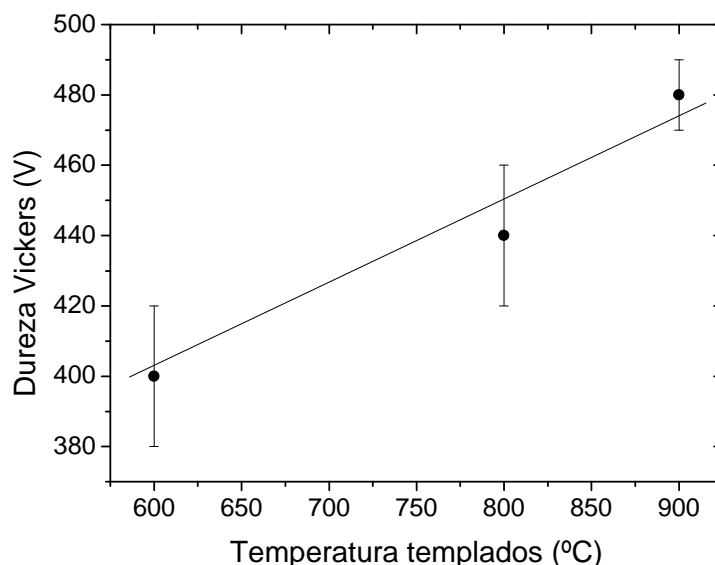


Figura 4.36: Gráfica que muestra la dureza Vickers frente a la temperatura de templeado.

A continuación se representan en la tabla 4.37 todos los datos de interés obtenidos a partir de la gráfica anterior:

Temperatura templados (°C)	Dureza Vickers (V)
600	400 ± 20
800	440 ± 20
900	480 ± 10

Tabla 4.37: Datos pertenecientes a los datos obtenidos en el microdurómetro.

Como se muestra en la figura 4.36, la dureza en esta muestra aumenta conforme mayor es la temperatura de templeado de cada una de las piezas. El aumento de la dureza puede ser explicado a partir de que la muestra presenta defectos y vacantes, y al ir aumentando la temperatura de temple, la cantidad de defectos y vacantes van aumentando progresivamente dando lugar a una mayor dureza.

5. Resumen y conclusiones.

Como se ha comentado a lo largo de todo el estudio, sistemas muy similares como Ni-Mn-Ga han sido ampliamente estudiados a lo largo de la última década, siendo publicados sus diversas propiedades en artículos propios del campo de la física ya que se considera que tienen una gran utilidad. A partir del interés que surgió de este estudio, más recientemente otros sistemas como Ni-Mn-In también han comenzado a ser estudiados obteniéndose en poco tiempo grandes avances. Sus propiedades también han sido publicadas en numerosos artículos. Dado el interés en el estudio de estos sistemas se comenzó con el estudio del sistema Ni-Mn-Sb ya que no había análisis previos acerca de este sistema como de los anteriormente comentados. Se han demostrado algunas propiedades que tienen estos sistemas y como consecuencia de eso es posible introducirlas en nuevas aplicaciones, por tanto se pensó que este sistema que no había sido estudiado todavía con demasiado detalle también podía tener propiedades interesantes en el uso de aplicaciones futuras.

En el sistema Ni-Mn-Sb se comenzaron a realizar estudios acerca de su estructura y también se descubrió que se trataba de un material metamagnético, pero no se había estudiado el orden al aplicar diferentes tratamientos térmicos. Por tanto, el objetivo era estudiar el comportamiento del sistema Ni-Mn-Sb cuando se le aplican diferentes tratamientos térmicos y cómo afectaba al orden de la muestra. Este mismo análisis ya había sido realizado sobre los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In por lo que existía la posibilidad de poder comparar los comportamientos de las muestras.

Ha sido un largo proceso ya que se han elaborado personalmente las muestras y posteriormente se ha llevado a cabo la caracterización en los diferentes casos realizados. Se han utilizado numerosos equipos mediante los cuales ha sido posible estudiar la superficie de la muestra y los porcentajes de cada elemento presentes en la misma. Se comprobó que los resultados eran correctos por lo que seguidamente quedó comprobado que la muestra realizaba la transformación martensítica. Sabiendo esto se analizó el tipo de estructura que poseía la muestra y en ese sentido era similar a los sistemas Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In. En ese momento se realizaron todos los tratamientos térmicos, los cuales consistieron en tratamientos de templado a diferentes temperaturas y se apreció que el orden variaba muy poco o que si el orden variaba no afectaba a las temperaturas de las transformaciones martensítica y magnética. Estos resultados ya eran diferentes a los obtenidos en Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, donde las variaciones eran muy notables. Tras esto se realizaron varios estudios para tratar de observar el pico exotérmico de orden pero quedó demostrado que en esta muestra no se produce mientras que en los otros sistemas similares ya comentados si tenía lugar. A continuación se estudió las propiedades magnéticas de la muestra. A partir de este análisis se obtuvieron dos resultados interesantes. El primero es que al no haber prácticamente variaciones en la imanación de saturación perteneciente a los diferentes tratamientos térmicos, quiere decir que el orden atómico de la muestra no varía con estos tratamientos térmicos. El otro resultado significativo es que en este sistema no es posible inducir la transformación mediante la aplicación de un campo magnético, cuando por ejemplo en el sistema Ni-Mn-In si es posible, siendo ambos sistemas metales metamagnéticos. Por último se estudió la dureza de la muestra con los diferentes tratamientos térmicos.

La idea que obtenemos del amplio estudio realizado es que el sistema Ni-Mn-Sb no sufre prácticamente variaciones de orden al aplicar diferentes tratamientos térmicos, lo cual es un comportamiento contrario al que tiene lugar en los sistemas ya estudiados como Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, donde el orden del sistema varía notablemente cuando se aplican diferentes tratamientos térmicos sobre la muestra. La comparativa entre el comportamiento de los tres sistemas se puede observar claramente en la figura 5.1. Con esto podemos asegurar que este sistema posee una gran estabilidad ya que permanece prácticamente invariable independientemente de cual sea la temperatura a la que se encuentre. Esta es una propiedad realmente interesante y muy útil a nivel práctico, especialmente en los casos que sea necesario trabajar en lugares donde se sufren notables variaciones de temperatura y se requiera un material que no cambie sus propiedades o su comportamiento, teniendo por tanto un rendimiento similar en un amplio rango de temperaturas donde otros materiales no tienen esa capacidad. Al tener un nivel tan alto de estabilidad, todas las propiedades relacionadas con la transformación martensítica y magnética tales como el efecto memoria de forma o la superelasticidad no presentan prácticamente variaciones a lo largo de un amplio rango de temperaturas y puede tener utilidades prácticas muy útiles.

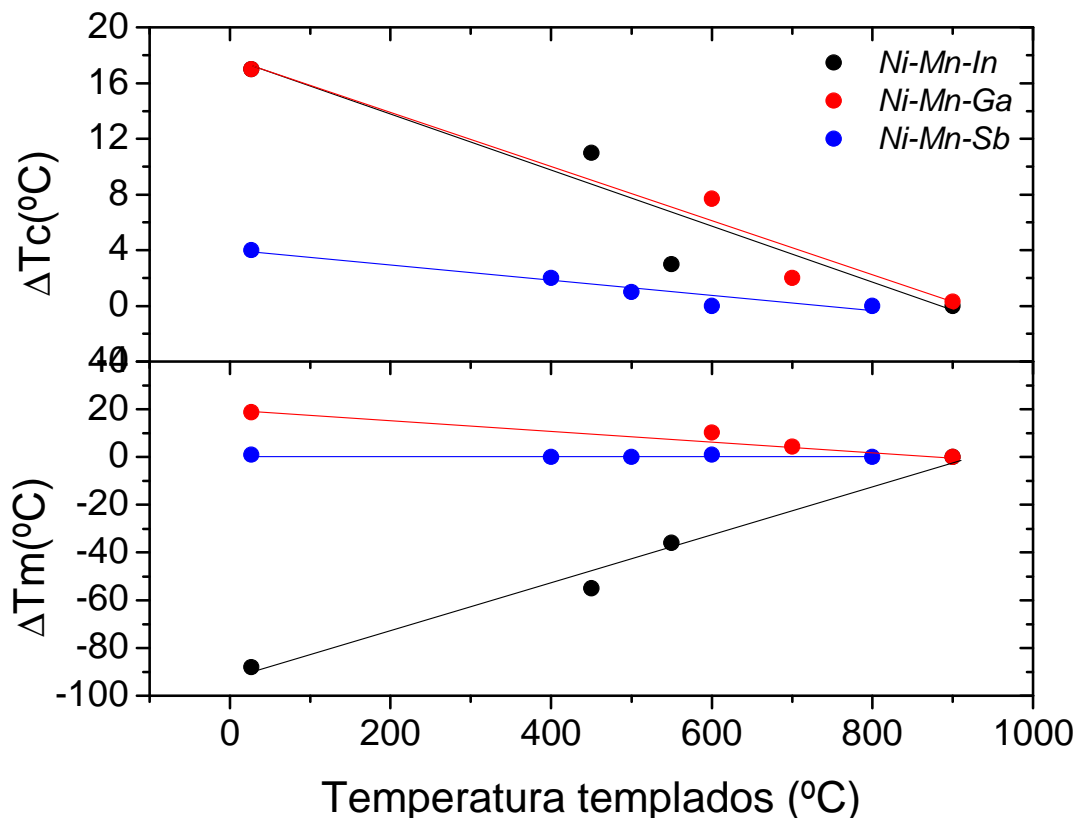


Figura 5.1: Comparativa entre las variaciones de orden en los sistemas Ni-Mn-Sb, Ni-Mn-Ga y Ni-Mn-In, donde se ve la gran estabilidad del sistema estudiado en relación a los otros dos sistemas que ya habían sido previamente estudiados.

También se ha comprobado que este sistema Ni-Mn-Sb tiene una gran dureza, característica por la que también puede tener aplicaciones prácticas muy útiles. Se ha visto que al aumentar el tratamiento térmico aplicado sobre el material, éste aumenta su dureza, por lo que en ciertas aplicaciones puede ser un comportamiento determinante.

Resumiendo se ve por un lado, que al aplicar diferentes tratamientos térmicos el orden del sistema no varía y por otro lado, que cuanto mayor sea la temperatura del tratamiento térmico mayor es la dureza. Por tanto se puede asegurar que el mejor comportamiento para este sistema es cuando se le aplica un tratamiento térmico de muy alta temperatura, por ejemplo de 900°C, ya que aumenta mucho la dureza manteniendo el mismo rendimiento en el resto de propiedades relacionadas con la estabilidad respecto al orden.

6. Bibliografía.

- [1] Z. Nishiyama: *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [2] C.M. Wayman: *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [3] K. Otsuka, C.M. Wayman: *Shape Memory Materials*, Ed. K.Otsuka y C.M. Wayman, Cambridge University Press 1999.

- [4] R.D. James and M. Wuttig: *Philos. Magazine A* Vol. 77 (1998), p 1273.
- [5] A.L. Roytburd: *Mater. Scie. Eng. A* Vol. 127 (1990), p. 229.
- [6] A.L. Roytburd: *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [7] M. Cohen: *Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979*, Massachussets Institute of Technology (1979), p. 1.
- [8] L.C. Chang, T.A. Read: *Trans. AIME* Vol. 191 (1951), p. 47.
- [9] J.R. Patel, M. Cohen: *Acta Metall.* Vol. 1 (1953), p. 531.
- [10] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, V.V. Kokorin: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 69 (1996), p.1966.
- [11] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko: *Appl. Phys. Lett.* Vol 80 (2002), p. 1746.
- [12] A.N. Vasil'ev, V.D. Buchel'nikov, T. Takagi, V.V. Khovailo and E.I. Estrin: *Phys. Usp.* Vol. 46 (2003), p. 559-588; <http://arxiv.org/archive/cond-mat/0311433>.
- [13] S. Plogmann, T. Schlathölter, J. Braun, M. Neumann, Y.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, E.I. Shreder, E.Z. Kurmaev, A. Wrona, A. Slebarski: *Phys. Rev. B* Vol. 60 (1999) ,p. 6428.
- [14] M. Matsumoto, T. Takagi, J. Tani, T. Kanomata, N. Muramatsu, A.N. Vasil'ev: *Mater. Sci. Eng.A* Vol. 273-275 (1999) ,p. 326-8.
- [15] A.A. Likhachev, K. Ullakko: *Phys. Lett. A* Vol. 275 (2000), p. 142.
- [16] O. Heczko, L. Straka: *J. Appl. Phys.* Vol. 94 (2003), p. 7139.
- [17] K. Ullakko: *J. Mater. Eng. Performance* Vol. 5 (1996), p. 405.
- [18] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, S.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani: *Phys. Rev. B* Vol.59 (1999), p. 1113.
- [19] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, S. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida: *Nature (London)* Vol. 439 (2006), p. 957.
- [20] A. Planes, Ll. Mañosa, M. Acet: *J. Phys. Condens. Matter.* Vol. 21 (2009), p. 233201.
- [21] Z.H. Liu, H. Liu, X.X. Zhang, X.K. Zhang, J.Q. Xiao, Z.Y. Zhu, X.F. Day, G.D. Liu, J.L. Chen, G.H. Gu: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 86 (2005) ,p. 182507.
- [22] R.W. Overholser, M. Wuttig and D.A. Neumann: *Scripta Mater.* Vol. 40 (1999), p. 1095.
- [23] B. Ingale, R. Gopalan, M. Rajasekhar and S. Ram: *J. Alloys Compd.* Vol. 475 (2009), p. 276.

- [24] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town and M.S. Peak: *Phil. Mag. B* Vol. 49 (1984), p. 295.
- [25] M.L. Richard, J. Feuchtwanger, S.M. Allen, R.C. O’Handley, P. Lázpita, J.M. Barandiarán, J. Gutiérrez, B. Ouladdiaf, C. Mondelli, T.A. Lograsso and D.L. Schlagel: *Phil. Mag.* Vol. 87 (2007), p. 3437.
- [26] Q.M. Hu, C.M. Li, R. Yang, S. Kulkova, D. Bazhanov, B. Johansson and L. Vitos: *Phys. Rev. B* Vol. 79 (2009), p. 144112.
- [27] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela and R.M. Nieminen: *Phys. Rev. B* Vol. 67 (2003), p. 212405.
- [28] V.A. Chernenko: *Scr. Mater.* Vol. 40 (1999), p. 523.
- [29] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S.M. Allen, R.C. O’Handley and T.Y. Hsu: *J. Appl. Phys.* Vol. 91 (2002), p. 8222.
- [30] S.K. Wu, S.T. Yang: *Mater. Lett.* Vol. 57 (2003), p. 4291.
- [31] M. Kreissl, K.U. Neumann, T. Stephens and K.R.A. Ziebeck: *J. Phys. Condens. Matter.* Vol. 15 (2003), p. 3831.
- [32] H. Hosoda, T. Sugimoto, K. Ohkubo, S. Miura, T. Mori, S. Miyazaki: *Int. J. Appl. Elect. Mech.* Vol. 12 (2000), p. 9.
- [33] K. Tsuchiya, D. Ohtoyo, M. Umemoto, H. Ohtsuka: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* Vol. 25 (2000), p. 521.
- [34] M. Pasquale, C. Sasso, S. Besseghini, F. Passaretti, E. Villa, A. Sciacca: *Scripta Mater.* Vol. 44 (2001), p. 2681.
- [35] S. Besseghini, M. Pasquale, F. Passaretti, A. Sciacca, E. Villa: *Mater. Trans. JIM* Vol. 44 (2002), p. 856.
- [36] T. Goryczka, M. Gigla, H. Morawiec: *Int. J. Appl. Elect. Mech.* Vol. 23 (2006), p. 81.
- [37] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, G.J. Cuello: *Acta Mater.* Vol. 55 (2007), p. 3883.
- [38] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte: *Journal of magnetism and magnetic materials* Vol. 320 (2008), p. 160.
- [39] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J.A. Rodríguez-Velamazán, V.A. Chernenko: *J. Phys. Condens. Matter.* Vol. 22 (2010), p. 166001.
- [40] V. Sánchez-Alarcos, J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte: *Mater. Sci. Forum* Vol. 684 (2011), p. 85.
- [41] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos: *J. Alloys Compd.* (2011), p. 2.

- [42] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, J.A. Rodríguez-Velamazán: *Acta Mater.* Vol. 60 (2012), p. 459.
- [43] V. Recarte, J.I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, J.A. Rodríguez-Velamazán: *Acta Mater.* Vol 60 (2012), p. 1937.
- [44] M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlagel: *Phys. Rev. B* Vol.72 (2005), p. 094435.
- [45] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann: *Mater. Sci. Eng. A* Vol. 911 (2006), p. 438-440.
- [46] A.K. Nayak, K.G. Suresh, A.K. Nigam: *J. Phys. D. Appl. Phys.* Vol. 42 (2009), p. 035009.